

ELEKTROPHILE SUBSTITUTION AN
GESÄTTIGTEN UND UNGESÄTTIGTEN
DIMETHYLHYDRAZONEN

GABRIELE WANNINGER

Diss
München
1906



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554811_0008

Elektrophile Substitution an
gesättigten und ungesättigten
Dimethylhydrazonen

Dissertation
der
Fakultät Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Gabriele Wanninger
aus
München

München 1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Th. Severin

2. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Eiden

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1985

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Pharmazie
und Lebensmittelchemie der Ludwig-Maximilians-Universität
München auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Theodor Severin

angefertigt. Besonders herzlich möchte ich Herrn Professor
Dr. Theodor Severin dafür danken, daß er mich durch stetige
Diskussionsbereitschaft, viele Anregungen und durch seine
freundliche und großzügige Unterstützung bei der Durchfüh-
rung meiner Dissertation stets motivierte.

Frl. A. Moscariello möchte ich für ihre Hilfe bei der Synthese von Ausgangsverbindungen danken.

Frau I. Stecker bin ich für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren sowie die Anfertigung der CHN-Analysen zu Dank verpflichtet.

Frl. E. Visintainer danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. Lerche möchte ich für die Hilfe bei der Interpretation von Spektren danken.

Meinen Eltern
gewidmet

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL	Seite
I. <u>Einleitung</u>	
I.I. Hydrazone als umgepolte Carbonylverbindungen	1
I.II. Bekannte Methoden zur Umpolung von Carbonylverbindungen	2
I.III. Bisherige Umsetzungen von Hydrazonen mit Elektrophilen	3
I.IV. Aufgabenstellung	8
II. <u>Synthese von Enhydraziden</u>	
II.I. Bekannte Methoden zur Darstellung von Enamiden und Enhydraziden	9
II.II. Herstellung der Dimethylhydrazone	11
II.III. Enhydrazide aus gesättigten Keton-dimethylhydrazonen	
II.III.I. Methoden zur Darstellung von Enhydraziden	12
II.III.II. Reaktion von Dimethylaminoaceton-dimethylhydrazon	16
II.IV. Acylierung von gesättigten Aldehyd-dimethylhydrazonen	18
II.V. Synthese von Dienhydraziden aus α,β -ungesättigten Aldehyd-dimethylhydrazonen	19

II.VI. Umsetzungen von α,β -ungesättigten Keton-dimethylhydrazonen mit Säure- chloriden	21
II.VII. Bromierung und Hydrolyse von En- hydraziden	24
III. <u>Elektrophile Substitution am C-Atom 1 ge- sättigter Dimethylhydrazone</u>	
III.I. Sulfenylierung von Carbonylverbin- dungen	25
III.II. Reaktion von Sulfenylchloriden mit Aldehyd-dimethylhydrazonen	
III.II.I. Umsetzungen in Ether als Lösungsmittel	26
III.II.II. Reaktion von in α -Stellung verzweigten Aldehyd-dime- thylhydrazonen	29
III.II.III. Synthese von 1-Arylthio- dimethylhydrazonen	31
III.II.IV. Versuche zur Oxidation und Deprotonierung der Sulfeny- lierungsprodukte	32
III.III. Reaktion von Sulfenylchloriden mit Keton-dimethylhydrazonen	33
III.IV. Umsetzungen gesättigter Dimethyl- hydrazone mit Benzolsulfinylchlorid	36
III.V. Halogenierung von Aldehyd-dimethyl- hydrazonen	38

IV. <u>Elektrophile Substitution am C-Atom 3 α,β-un-</u> <u>gesättigter Dimethylhydrazone</u>	
IV.I. Synthese von 3-Arylthio- α,β -enal-di- methylhydrazonen	39
IV.II. Alkylierende 1,3-Carbonylverschiebung	43
IV.III. Reaktion von α,β -Enon-dimethylhydra- zonen mit Sulfenylchloriden	
IV.III.I. Umsetzungen mit o-Nitro- phenylsulfenylchlorid	47
IV.III.II. Umsetzungen mit Benzol- sulfenylchlorid	50
IV.IV. Sulfinylierung α,β -ungesättigter Dimethylhydrazone	52
IV.V. Halogenierung α,β -ungesättigter Aldehyd-dimethylhydrazone	
IV.V.I. Synthese der 3-Halogen-enal- dimethylhydrazone	55
IV.V.II. Komplexbildung mit Palladiumchlorid	58
IV.V.III. Hydrolyse und 2,3-Eliminie- rung von 3-Brom-2-butenal- dimethylhydrazon	58
IV.VI. Halogenierung von α,β -ungesättigten Keton-dimethylhydrazonen	59
IV.VII. Synthese von 2-Methoxy-3-oxo-alkenen	
IV.VII.I. Methoxybromierung α,β -unge- sättigter Keton-dimethyl- hydrazone	63

IV.VII.II. Methoxylierung von 3-Oxo-	67
bicyclo-(4.4.0)-decen-(1)	
IV.VII.III. Ethoxybromierung von Cro-	69
tonaldehyd-dimethylhydrazon	
IV.VIII. Versuche zur Darstellung von Reduk-	70
tonen	
IV.IX. Bromierung und Addition anderer Nucleo-	72
philer an Cyclohexenon-dimethylhydrazon	
IV.X. Nitrierung von α,β -ungesättigten	73
Dimethylhydrazonen	
IV.XI. Cycloadditionen mit Acrolein-dimethyl-	
hydrazon	
IV.XI.I. Umsetzungen mit Diazo-	75
verbindungen	
IV.XI.II. Umsetzungen mit Nitril-	76
oxiden	
V. <u>Zusammenfassung</u>	78

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeine Angaben	80
2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Di-	82
methylhydrazone <u>40a-d</u> , <u>42</u> , <u>44a-c</u> , <u>46</u> , <u>48a-c</u> ,	
<u>51</u> , <u>53</u> , <u>55a,b</u> , <u>66</u> , <u>69</u> , <u>72</u> , <u>77</u> , <u>86</u> , <u>87</u> , <u>91</u> ,	
<u>113</u> , <u>143</u>	
3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung	87
der Enhydrazide <u>41a-h</u> , <u>43a-c</u> , <u>45a-c</u> , <u>47</u> und	
der Dienhydrazide <u>49a-c</u> , <u>54</u> , <u>56a,b</u>	

4. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (<u>41a</u>)	88
5. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-chloraceto- hydrazid (<u>41b</u>)	89
6. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-benzohydrazid (<u>41c</u>)	89
7. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzo- hydrazid (<u>41d</u>)	
8. N-(3-Pentenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (<u>41e</u>)	91
9. N-(1-Cyclopentenyl)-N',N'-dimethyl-aceto- hydrazid (<u>41f</u>)	91
10. N-(1-Cyclopentenyl)-N',N'-dimethyl-4-nitroben- zohydrazid (<u>41g</u>)	92
11. N-(1-Indenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (<u>41h</u>)	93
12. N-(3-Dimethylamino-2-propenyl)-N',N'-dimethyl- acetohydrazid (<u>43a</u>)	94
13. N-(3-Dimethylamino-2-propenyl)-N',N'-dimethyl- benzohydrazid (<u>43b</u>)	94
14. N-(3-Dimethylamino-2-propenyl)-N',N'-dimethyl- 4-nitrobenzohydrazid (<u>43c</u>)	95
15. N-(1-Propenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (<u>45a</u>)	96
16. N-Styryl-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (<u>45b</u>)	96
17. N-(3-Methyl-1-butenyl)-N',N'-dimethyl-aceto- hydrazid (<u>45c</u>)	97
18. N-(2-Propenal-N'',N''-dimethylhydrazono)-N',N'- dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>47</u>)	98

19. N-(1,3-Butadienyl)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>49a</u>)	99
20. N-(3-Phenyl-1,3-butadienyl)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>49b</u>)	99
21. N-(2-(1'-Cyclohexenyl)-1-ethenyl)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>49c</u>)	100
22. N-((5-Methyl)-2-(1,3-hexadienyl))-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>54</u>)	101
23. N-(2-(1,3-Cyclohexadienyl))-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>56a</u>)	102
24. N-(1-Methyl-2-(1,3-cyclohexadienyl))-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (<u>56b</u>)	103
25. 2-Brom-3-methyl-butan-1-al (<u>60</u>)	103
26. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der C-1-sulfenylierten Aldehyd-dimethylhydrazone <u>64a-c</u> , <u>71</u> , <u>92</u>	104
27. 1-(2-Nitrophenylthio)propanal-dimethylhydrazon (<u>64a</u>)	104
28. 1-(2-Nitrophenylthio)-2-phenyl-acetaldehyd-dimethylhydrazon (<u>64b</u>)	105
29. 1-(2-Nitrophenylthio)-3-methyl-butanal-dimethylhydrazon (<u>64c</u>)	106
30. 1-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propanal-dimethylhydrazon (<u>64d</u>)	106
31. (2-Nitrophenylthio)methanal-dimethylhydrazon (<u>64e</u>)	107
32. 1-(2-Nitrophenylthio)-1-cyclohexyl-methanal-dimethylhydrazon (<u>71</u>)	107

33. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der C-2-sulfenylierten Aldehyd-dimethylhydra- zone <u>65a-c</u>	108
34. 2-(2-Nitrophenylthio)propanal-dimethyl- hydrazon (<u>65a</u>)	108
35. 2-(2-Nitrophenylthio)-2-phenyl-acetaldehyd- dimethylhydrazon (<u>65b</u>)	109
36. 2-(2-Nitrophenylthio)-3-methyl-butanal- dimethylhydrazon (<u>65c</u>)	110
37. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der sulfenylierten Aldehyd-dimethylhydrazone <u>67a,b</u> , <u>68</u> , <u>70</u>	110
38. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propenal- dimethylhydrazon (Z-Isomeres, <u>67a</u>)	111
39. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propenal- dimethylhydrazon (E-Isomeres, <u>67b</u>)	111
40. 3-(2-Nitrophenylthio)2-methyl-propanal- dimethylhydrazon (<u>68</u>)	112
41. 2-(2-Nitrophenylthio)-1-cyclohexenyl- methanal-dimethylhydrazon (<u>70</u>)	113
42. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der bissulfenylierten Keton-dimethylhydrazone <u>78a,b</u>	113
43. 1-(Bis(2-nitrophenylthio))propanon-dimethyl- hydrazon (<u>78a</u>)	114
44. 1-(Bis(2-nitrophenylthio))-2-butanon- dimethylhydrazon (<u>78b</u>)	115

45. Allgemeine Methode zur Darstellung der α -sul- finylierten Dimethylhydrazone <u>80</u> , <u>81</u> , <u>82</u>	116
46. 2-(Phenylsulfinyl)propanal-dimethylhydrazon (<u>80</u>)	116
47. 3-(Phenylsulfinyl)-2-butanon-dimethylhydrazon (<u>81</u>)	117
48. 1-(Phenylsulfinyl)-3-methyl-2-butanon- dimethylhydrazon (<u>82</u>)	117
49. 1-Brom-benzaldehyd-dimethylhydrazon (<u>83</u>)	118
50. 1-Morpholino-benzaldehyd-dimethylhydrazon (<u>84</u>)	118
51. 1,1-Dibrom-methanal-dimethylhydrazon (<u>85</u>)	119
52. Allgemeine Vorschrift zur Sulfenylierung α , β -ungesättigter Dimethylhydrazone (<u>88a-e</u> , <u>112</u> , <u>116a,b</u>)	119
53. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-butenal-dimethyl- hydrazon (<u>88a</u>)	120
54. 3-(Phenylthio)-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>88b</u>)	120
55. 3-(2-Nitrophenylthio)-3-phenyl-propenal- dimethylhydrazon (<u>88c</u>)	121
56. 3-(Phenylthio)-3-phenyl-propenal-dimethyl- hydrazon (<u>88d</u>)	122
57. 3-(2-Nitrophenylthio)propenal-dimethyl- hydrazon (<u>88e</u>)	123
58. 1-(2-Nitrophenylthio)-4-penten-1-al-dimethyl- hydrazon (<u>92</u>)	123
59. 3-(Phenylthio)-2-butenal (<u>93</u>)	124
60. 5-(Phenylthio)-4-hexen-3-ol (<u>94</u>)	125

61. 3-Hexen-2-on (<u>95</u>)	125
62. 3-(Phenylthio)-1-ethyl-2-butenyl-N',N'-dime- thylhydrazin (<u>96</u>)	126
63. 6-(2-Nitrophenylthio)-2-cyclohexen-1-on- dimethylhydrazon (<u>112</u>)	127
64. 2-(2-Nitrophenylthio)cyclopentadienon-dimethyl- hydrazon (<u>114</u>) oder 3-(2-Nitrophenylthio)- cyclopentadienon-dimethylhydrazon (<u>115</u>)	128
65. 2-(Phenylsulfenyl)-2-cyclopenten-1-on-dime- thylhydrazon (<u>116a</u>)	129
66. 2-(Phenylsulfenyl)-2-cyclohexen-1-on-dime- thylhydrazon (<u>116b</u>)	129
67. Hydrolysemethode zur Darstellung der 2-(Phenylthio)enone <u>117a,b</u>	130
68. 2-(Phenylthio)-2-cyclopenten-1-on (<u>117a</u>)	130
69. 2-(Phenylthio)-2-cyclohexen-1-on (<u>117b</u>)	131
70. 3-(Phenylsulfinyl)-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>118</u>)	131
71. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der β -sulfinylierten Enon-dimethylhydrazone <u>119a,b</u>	132
72. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclopenten-1-on- dimethylhydrazon (<u>119a</u>)	133
73. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclohexen-1-on- dimethylhydrazon (<u>119b</u>)	133
74. Hydrolysemethode zur Darstellung der β -sul- finylierten Enone <u>120a,b</u>	134
75. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclopenten-1-on (<u>120a</u>)	134
76. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclohexen-1-on (<u>120b</u>)	135

77. 3-Chlor-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>124a</u>)	136
78. 3-Brom-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>124b</u>)	136
79. 3-Iod-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>124c</u>)	137
80. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Palladiumkomplexe <u>125a,b</u>	138
81. Bis(2-butenal-dimethylhydrazon)palladium- dichlorid (<u>125a</u>)	138
82. Bis(3-brom-2-butenal-dimethylhydrazon)palla- diumdichlorid (<u>125b</u>)	139
83. 3-Brom-2-butenal (<u>126</u>)	139
84. 2-(2-Brom-1-propenyl)-1,3-dioxolan (<u>127</u>)	140
85. 2-Butinal-dimethylhydrazon (<u>128</u>)	140
86. 3-Brom-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (<u>130</u>)	141
87. 3-Iod-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (<u>131</u>)	142
88. 2-Brom-2-cyclohexen-1-on (<u>132</u>)	143
89. Allgemeine Methode zur Alkoxybromierung α,β - ungesättigter Dimethylhydrazone (<u>136</u> , <u>140a,b</u> , <u>144</u> , <u>148</u>)	143
90. 3-Brom-2-methoxy-cyclohexan-1-on-dimethyl- hydrazon (<u>136</u>)	144
91. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Methoxy-enone <u>138</u> , <u>142a,b</u>	144
92. 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-on (<u>138</u>)	145
93. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Alkoxy- α,β -ungesättigten Dimethylhydrazone <u>139</u> , <u>145</u> , <u>149</u>	145
94. 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (<u>139</u>)	145

95. 3-Brom-2-methoxy-cyclopentan-1-on-dimethyl- hydrazon (<u>140a</u>)	146
96. 5-Methyl-4-brom-3-methoxy-2-hexanon-dimethyl- hydrazon (<u>140b</u>)	147
97. 2-Methoxy-2-cyclopenten-1-on (<u>142a</u>)	147
98. 5-Methyl-3-methoxy-3-hexen-2-on (<u>142b</u>)	147
99. 1-Brom-2-methoxy-3-(N',N'-dimethylhydrazono)- bicyclo-(4.4.0)-decan (<u>144</u>)	148
100. 2-Methoxy-3-(N'-N'-dimethylhydrazono)-bicyclo- (4.4.0)-decen-(1) (<u>145</u>)	148
101. 2-Methoxy-3-oxo-bicyclo-(4.4.0)-decen-(1) (<u>147</u>)	149
102. 3-Brom-2-ethoxybutanal-dimethylhydrazon (<u>148</u>)	150
103. 2-Ethoxy-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>149</u>)	150
104. 3-Brom-2-ethoxybutanal (<u>150</u>)	151
105. 2-Ethoxy-2-butenal (<u>151</u>)	151
106. 3-Brom-2-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (<u>153</u>)	152
107. 3-(Phenylsulfenyl)-2-methoxy-2-cyclohexen- 1-on-dimethylhydrazon (<u>154</u>)	153
108. 2-Ethylmercapto-2-cyclohexen-1-on (<u>157</u>)	153
109. 3-Brom-2-dimethylamino-cyclohexan-1-on- dimethylhydrazon (<u>158</u>)	154
110. 3-Brom-2-(2-malonsäuredimethylester)-cyclo- hexan-1-on-dimethylhydrazon (<u>159</u>)	155
111. 3-Nitro-2-butenal-dimethylhydrazon (<u>160</u>)	156
112. 3-Nitro-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (<u>166</u>)	156
113. 3-Nitro-2-cyclohexen-1-on (<u>167</u>)	157
114. 3-Chlor-2-cyclohexen-1-on (<u>168</u>)	158

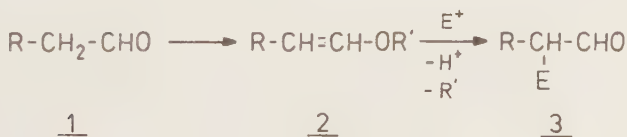
115. 2-(Dimethylhydrazonomethyl)cyclopropan- carbonsäure-ethylester (<u>169</u>)	158
116. 3-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-5-isoxazol- carbaldehyd-dimethylhydrazon (<u>172</u>)	159
117. 4-(4-Chlorphenyl)-4-(hydroxyimino)-2-butenal- dimethylhydrazon (<u>173</u>)	160
 Literaturverzeichnis	 161
 Lebenslauf	 170

T H E O R E T I S C H E R T E I L

I. Einleitung

I.I. Hydrazone als umgepolte Carbonylverbindungen

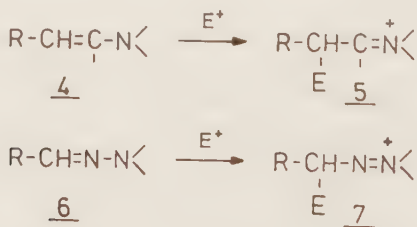
Aldehyde und Ketone stellen Reagenzien mit Donoreigenschaften in α -Stellung zur Carbonylfunktion dar. Nach Seebach et. al. wird das Donorverhalten in Nachbarstellung zu einem heterosubstituierten Kohlenstoffatom als "normales" Reaktionsverhalten bezeichnet ¹⁾. So werden Aldehyde und Ketone nach Enolisierung am C-Atom 2 unter Verdrängung von Protonen elektrophil substituiert.



Die häufig auftretenden unerwünschten Nebenreaktionen können durch den Einsatz von Synthone mit analogem Reaktionsverhalten verringert werden. So ist die Acidität α -ständiger Protonen in Hydrazonen geringer als bei den ihnen zugrunde liegenden Carbonylverbindungen. Ebenso wie bei den Azomethinen ²⁾ lassen sich jedoch mit LDA in α -Stellung Carbanionen erzeugen. Auf diese Weise können Carbonylverbindungen regio- und stereoselektiv alkyliert werden ³⁾.

Enamine werden von Elektrophilen am C-Atom 2 substituiert ⁴⁾. Die Bildung von Carbinmoniumionen wird dabei durch die Elektronendonatorwirkung der Aminkomponente ermöglicht. Ein

elektrophiler Angriff am C-Atom 1 von Hydrazonen wird verständlich, wenn man beachtet, daß auch hier der endständige Stickstoff ein Elektronenpaar zur Verfügung stellen kann. Die Elektronendonorstärke ist offenbar auch in den Hydrazonen noch groß genug, um eine für die Reaktivität einiger elektrophiler Reagenzien ausreichende Nucleophilie am Azomethin-C-Atom zu erzeugen. Die intermediär auftretenden Diazenium-Salze 7 stellen dabei aufgrund der gegenüber Kohlenstoff größeren Elektronegativität des Stickstoffs eine energiereichere Zwischenstufe als die Carbimmoniumionen dar. Der Ersatz der 1-CH-Gruppierung der Enamine durch den sp^2 -gebundenen Stickstoff führt somit in den Hydrazonen nicht zum völligen Verschwinden der typischen Enamin-Eigenschaften. Man betrachtet Hydrazone daher auch als umgepolte Carbonylverbindungen oder Aza-Enamine.



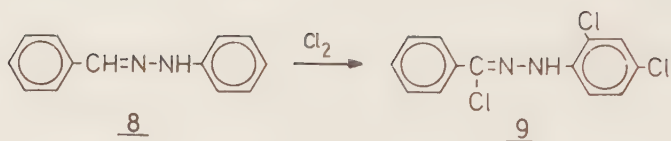
I.11. Bekannte Methoden zur Umpolung von Carbonylverbindungen

In der Literatur sind zahlreiche Verfahren zur Umpolung von Carbonylverbindungen beschrieben. Im folgenden sollen drei wichtige Methoden genannt werden. So reagieren Lithio-1,3-

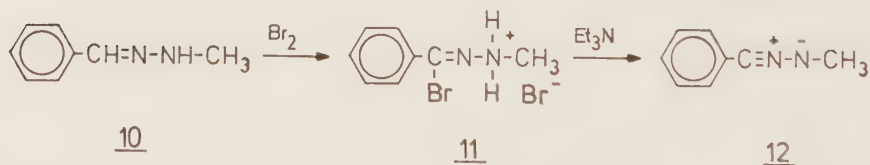
dithiane von Carbonylverbindungen mit Elektrophilen am C-Atom 1 5a-c). Auf diesem Weg ist ein breites Spektrum von Carbonylverbindungen zugänglich. Der Wert der Methode wird etwas eingeschränkt durch die manchmal schwierige Spaltbarkeit der Thioacetale oder -ketale durch Quecksilbersalze zu den gewünschten Carbonylverbindungen ⁶⁾. Synthone mit umgepolter Reaktivität stellen auch Cyanhydrine dar. Geschützt als Ether ⁷⁾ oder Acetale ⁸⁾ können sie nach Deprotonierung mit Alkylhalogeniden oder Carbonylverbindungen am C-Atom 1 umgesetzt werden. Durch saure Hydrolyse erhält man Ketone oder α -Hydroxy-Carbonylverbindungen. Diese Methode hat sich in vielen Fällen bewährt. Geht man von aliphatischen Aldehyden aus, so erweist sich die Reaktion nach Stetter in manchen Fällen als vorteilhafter ⁹⁾. Danach können unter Thiazoliumsalz-Katalyse aliphatische Aldehyde am Carbonyl-C-Atom an aktivierte Olefine wie α, β -ungesättigte Ketone, Nitrile, oder Carbonester addiert werden.

I.III. Bisherige Umsetzungen von Hydrazonen mit Elektrophilen

Umsetzungen von Hydrazonen mit elektrophilen Reagenzien wurden bisher nur relativ wenig untersucht. Lange bekannt sind Halogenierungen von Aldehyd-Arylhydrazonen ¹⁰⁾. Die Chlorierung bzw. Bromierung von Benzaldehyd-phenylhydrazon (8) führt zum Hydrazonium-chlorid 9 bzw. dem entsprechenden Bromderivat.



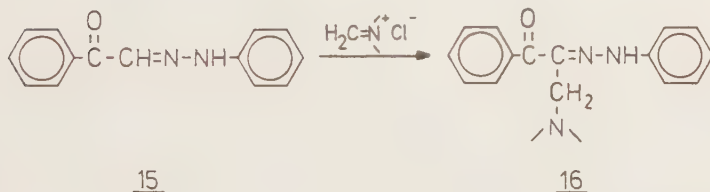
Aus dem Hydrazinium-bromid 11, das durch Bromierung von Benzaldehyd-N-methylhydrazon (10) entsteht, kann mit Triethylamin N-Methyl-C-phenyl-nitrilimin (12) hergestellt werden, das für 1,3-dipolare Cycloadditionen Verwendung findet ¹¹⁾.



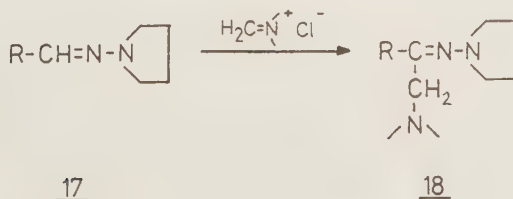
Bei der Azokupplung von Arylhydrazonen 13 mit Benzoldiazonium-Salzen erhält man Formazane 14 ¹²⁾.



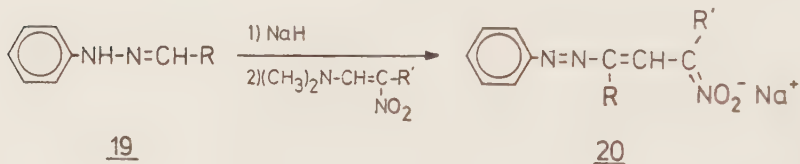
Ried und Mitarb. haben Mannich-Reaktionen von aromatischen Aldehydhydrazonen 15 beschrieben¹³⁾. Diese lassen sich dann am Azomethin-C-Atom elektrophil substituieren (16), wenn dessen Wasserstoffatom durch eine benachbarte elektronenanziehende Gruppe (z.B. Benzoyl-, Acetyl-, Pyridyl-, p-Nitrophenyl-, etc.) genügend stark acidifiziert ist. Einfache Arylaldehyd-phenylhydrazone reagieren nach Ried nicht im Sinne einer Mannich-Reaktion.



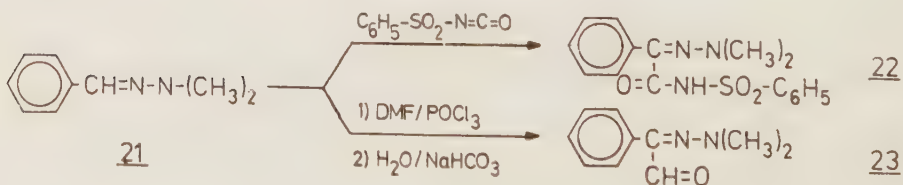
Aminomethylierungen an N,N-Tetramethylenhydrazonen 17 aromatischer und aliphatischer Aldehyde gelangen nicht in üblicher Weise mit Formaldehyd und dem Salz eines sekundärenamins in wäßriger Lösung. Erst der Umsatz in wasserfreiem Medium mit N-Methylen-immoniumhalogeniden führte zum Erfolg (18)¹⁴⁾.



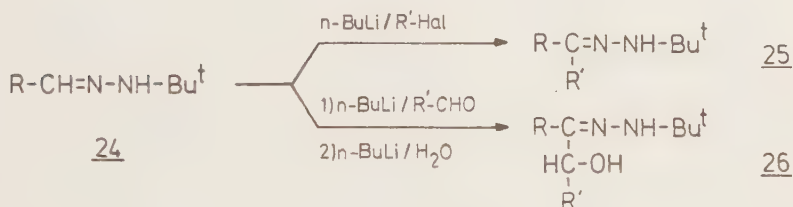
Wie Severin und Wieland zeigen konnten, lassen sich Phenylhydrazone 19 aliphatischer Aldehyde nach Deprotonierung mit 1-(Dimethylamino)-2-nitroethylen zu aci-Nitroethyliden-derivaten 20 umsetzen ¹⁵⁾.



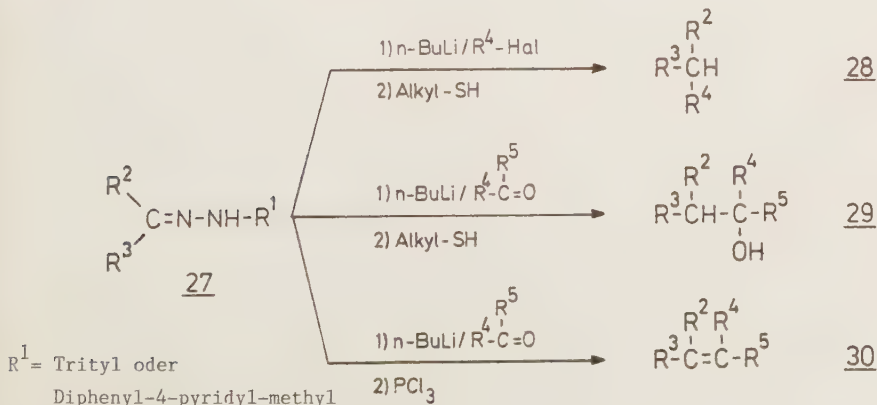
Eingehende Untersuchungen über den Aza-Enamin-Charakter von N-Alkylhydrazonen haben Brehme und Mitarb. publiziert ¹⁶⁾. N,N-Dimethylhydrazone aromatischer Aldehyde reagieren mit Arylsulfonylisocyanaten im allgemeinen glatt zu den entsprechenden Glyoxylsäurederivaten 22. Das elektrophile Vilsmeier-Reagens greift in entsprechender Weise am Azomethin-C-Atom an. So kann aus Benzaldehyd-dimethylhydrazone (21) durch Umsetzung mit Dimethylformamid und Phosphoroxichlorid und anschließende Hydrolyse das 2-Hydrazone des Phenylglyoxals (23) dargestellt werden.



N-Methylhydrazone werden nach Deprotonierung von Elektrophilen am Stickstoff angegriffen. Die sterisch gehinderten t-Butylhydrazone 24 werden dagegen am C-Atom 1 substituiert. Baldwin und Mitarb.¹⁷⁾ setzten diese mit Alkylhalogeniden bzw. Aldehyden und Ketonen zu Keton-25 bzw. Hydroxyketonhydrazonen 26 um, die leicht hydrolysiert werden können.



Die Lithiumsalze der Trityl- und Diphenyl-4-pyridyl-methylhydrazone 27 reagieren mit Elektrophilen zu wesentlich labileren Azo-Verbindungen, die homolytisch unter Stickstoffverlust zerfallen. Daraus ergibt sich ein nützlicher Syntheseweg für Alkane 28, Alkene 29 oder Alkohole 30 ¹⁸⁾.



I.IV. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es sein, elektrophile Substitutionsreaktionen an Dimethylhydrazonen zu untersuchen. Dabei war von besonderem Interesse, welche Substituenten am C-Atom 1 bzw. im Fall der ungesättigten Hydrazone am C-Atom 3 eingeführt werden können, d.h., inwieweit durch die Dimethylhydrazonbildung eine Umpolung der Carbonylfunktion stattfindet. Zu diesem Zweck wurden einfache gesättigte Aldehyd- und Ketondimethylhydrazone mit verschiedenen elektrophilen Reagenzien umgesetzt.

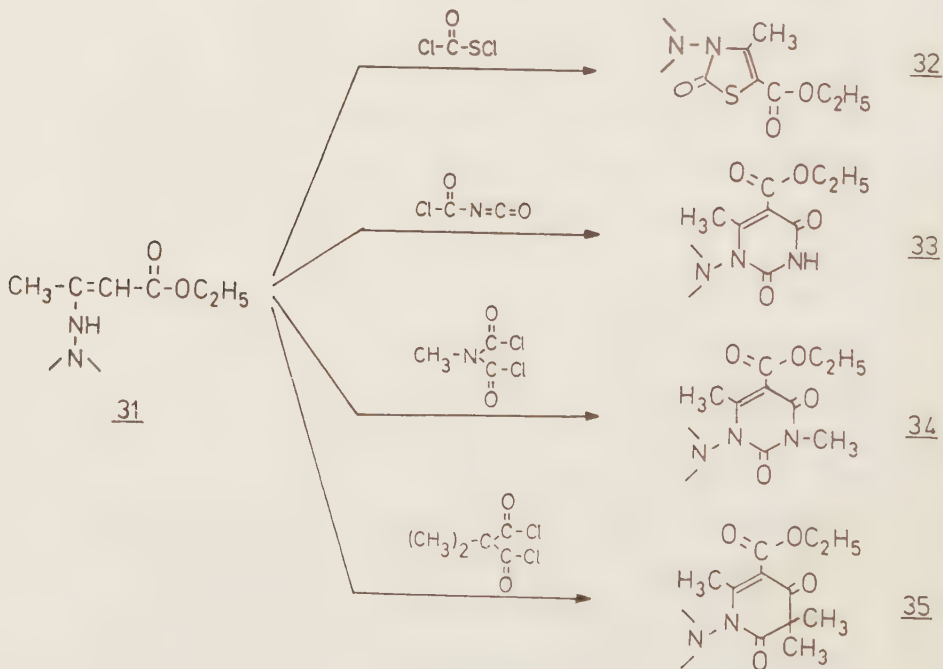
II. Synthese von Enhydraziden

II.I. Bekannte Methoden zur Darstellung von Enamiden und Enhydraziden

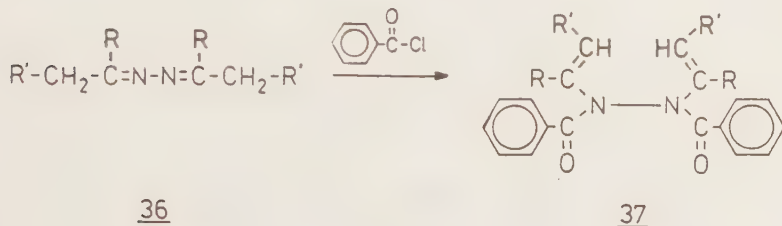
Enamide sowie Dienamide lassen sich aus Schiff'schen Basen durch Acylierung mit Säurechloriden in Anwesenheit tertiärer Amine darstellen ¹⁹⁾. Deprotoniert man konjugierte Imine mit Natriummethylsulfinylmethid, reagieren die entstehenden Carbanionen mit Säurechloriden ebenfalls zu Dienamiden ²⁰⁾. In einigen Fällen können Aldehyde mit primären und sekundären Säureamiden zu Enamiden kondensiert werden ²¹⁾. Vorteilhaft kann es gelegentlich sein, an Stelle der freien Aldehyde deren Acetale einzusetzen und das Gemisch in Gegenwart saurer Katalysatoren zu erhitzen ²²⁾. Die auf diesem Weg gewonnenen N-(Alkoxy-alkyl)-carbonsäureamide zerfallen bei der Pyrolyse über Aluminium bei ca. 300°C in Alkohol und die entsprechenden Enamide. Nitrile werden nach Umsetzung mit Ethylmagnesiumbromid von Säurechloriden am Stickstoff acyliert ²³⁾. Aus α -Aminonitrilen können N-Acylierungsprodukte dargestellt werden, die beim Erhitzen auf 450-650°C über Quarz Blausäure abspalten ²⁴⁾.

Im Gegensatz zu den Enamiden ist die Synthese von Enhydraziden weitaus weniger untersucht worden. Grohe und Heizer berichten über die Darstellung einiger Heterocyclen, die man formal als Enhydrazide auffassen kann ²⁵⁾. So erhielten sie aus Hydrazonen 31 des Acetessigesters und (Chlorthio)-ameisensäurechlorid unter C,N-Cycloacylierung die N-Amino-thiazolone 32, sowie mit (Chlorcarbonyl)isocyanat die

N-Aminopyrimidindione 33. Mit N-Methyliminodicarbonyldichloriden bzw. mit Malonyldichloriden gelang die Herstellung von 1-Methyl-5-uracilcarbonsäureestern 34 bzw. von N-Aminopyrimidindion-Derivaten 35.



Azine enolisierbarer Aldehyde und Ketone(36) werden durch Benzoylchlorid an beiden N-Atomen acyliert ²⁶⁾. Die entstehenden N,N-Dibenzoyl-N,N-bis(enyl)-hydrazine 37 dienen als Zwischenstufe für Pyrrolsynthesen.



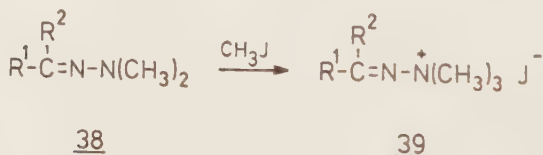
II.II. Herstellung der Dimethylhydrazone

Die Herstellung der gesättigten Aldehyd- und Ketondimethylhydrazone erfolgte durch Reaktion der Carbonylverbindungen mit Dimethylhydrazin im Verhältnis 1:1,5 ohne Lösungsmittel bei 40-60°C ³⁾. Zur vollständigen Entfernung von Wasser wurde über Kaliumhydroxid destilliert. In gleicher Weise konnten die Dimethylhydrazone α,β -ungesättigter Aldehyde synthetisiert werden, wobei sich im Fall des Acroleins ein Zusatz von Essigsäure als nötig erwies. Die α,β -ungesättigten Ketondimethylhydrazone waren durch Erhitzen der entsprechenden Carbonylverbindungen mit Dimethylhydrazin in Benzol am Wasserabscheider zugänglich ²⁷⁾. Die Reinigung und Beseitigung des restlichen Reaktionswassers erfolgte durch fraktionierte Destillation.

II.III. Enhydrazide aus gesättigten Ketondimethylhydrazonen

II.III.I. Methoden zur Darstellung von Enhydraziden

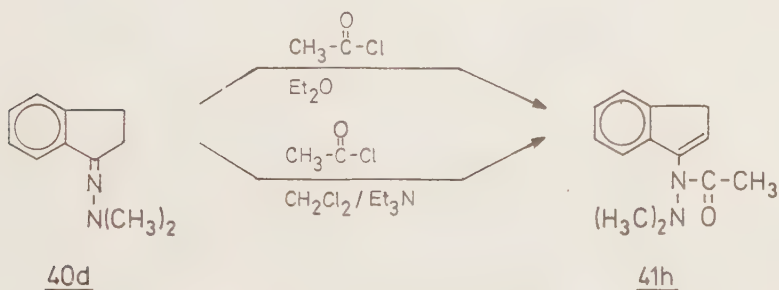
Die Quaternisierung des endständigen Stickstoffs von Dimethylhydrazonen durch Alkylhalogenide ist bereits in der Literatur beschrieben ³⁾. Auf diese Weise ist eine schonende Hydrolyse zu den Carbonylverbindungen möglich.



Das Ziel meiner Versuche war es zu zeigen, ob bei der Umsetzung von Dimethylhydrazonen mit Säurechloriden der elektrophile Angriff am endständigen Stickstoff (in Analogie zur Alkylierung) oder am Azomethin-Stickstoff (in Analogie zur Acylierung Schiff'scher Basen) erfolgt. Ebenso mußte man mit Acylierungen am C-Atom 1 oder am C-Atom 2 rechnen.

Um dies zu prüfen, erhitzte ich Indanondimethylhydrazon (40d) mit überschüssigem Acetylchlorid in wasserfreiem Ether zum Sieden. Dabei fiel das Hydrochlorid des Dimethylhydrazons als schwerlöslicher Niederschlag aus. Das Filtrat enthielt in 40%iger Ausbeute das Enhydrazid 41h. Überschüssiges Acetylchlorid ließ sich destillativ entfernen. Der nicht umgesetzte und als Hydrochlorid leicht abtrennbare Anteil an Hydrazon ist mit 55% etwas höher als erwartet. Vermut-

lich wird bei längerer Reaktionszeit Acetylchlorid in merklichem Umfang auch deprotoniert. Die Ausbeute ist jedoch gut, wenn man auf den umgesetzten Anteil bezieht. Nebenprodukte sind im Dünnschichtchromatogramm kaum zu erkennen. Von Nachteil ist, daß bei diesem Verfahren nur ein Teil des Hydrazons reagiert, während der andere Teil als Base fungiert. Zusatz von Triethylamin bringt jedoch kein besseres Ergebnis. Führt man dagegen die Umsetzung in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin durch, so wird das Indanondimethylhydrazon (40d) vollständig verbraucht; es treten jedoch in geringem Umfang Nebenprodukte auf.



Nach diesen Verfahren lassen sich auch aus Aceton-(40a), Pentanon-(40b) und Cyclopentanondimethylhydrazon (40c) die entsprechenden Enhydrazide 41a,e,f darstellen. Die Strukturen der Enhydrazide 41a-h ergeben sich aus den Spektren und Elementaranalysen. Als Beispiel sei das

^1H -NMR-Spektrum von 4lh diskutiert. Für die Methylprotonen der Acetylgruppe erhält man ein Singulett bei 2.41 ppm. Das Signal der Dimethylaminogruppe erscheint bei 2.68 ppm als Singulett. Bei 3.65 ppm findet man ein Dublett mit der Kopplungskonstante von 2 Hz für die CH_2 -Gruppe im Ring. Das Triplett bei 6.48 ppm kann dem olefinischen Proton zugeordnet werden. Die Kopplungskonstante beträgt 2 Hz. Die aromatischen Protonen ergeben ein Multiplett von 7.1 bis 7.7 ppm.

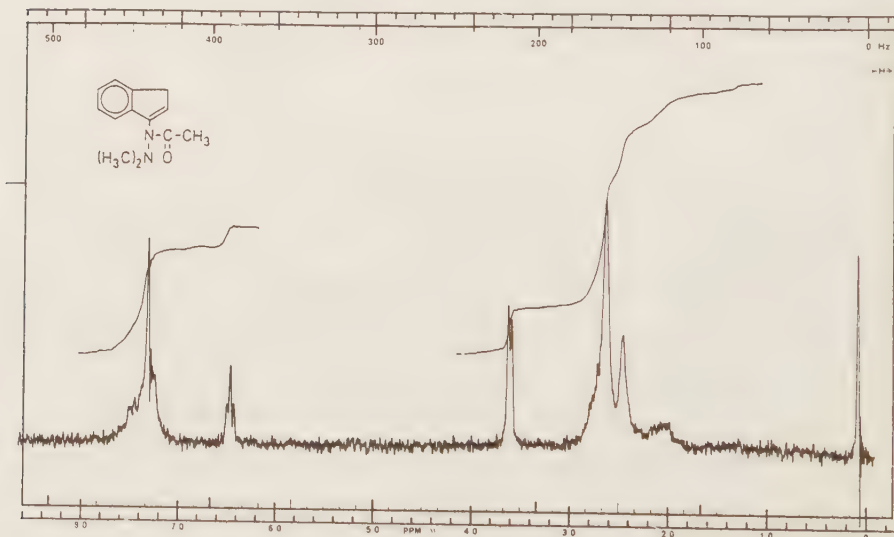
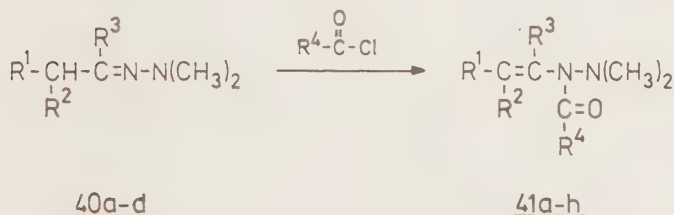


Abbildung 1: ^1H -NMR-Spektrum von 4lh in CDCl_3

Mit reaktiven Säurechloriden wie Chloracetylchlorid, Benzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid verlaufen die Umsetzungen auch bei Raumtemperatur genügend rasch. So konnte ich aus Aceton-(40a) und Cyclopentanondimethylhydrazon (40b) die Enhydrazide 41b-d,g synthetisieren.

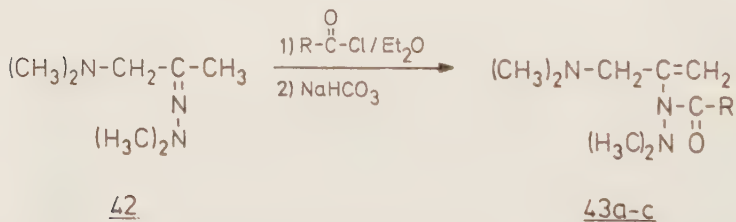
Eine Zusammenfassung der Enhydrazide aus Ketondimethylhydrazonen liefert folgende Tabelle.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Edukt
<u>41a</u>	H	H	CH ₃	CH ₃	<u>40a</u>
<u>41b</u>	H	H	CH ₃	Cl-CH ₂	<u>40a</u>
<u>41c</u>	H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	<u>40a</u>
<u>41d</u>	H	H	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>40a</u>
<u>41e</u>	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	<u>40b</u>
<u>41f</u>	H	-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	CH ₃	<u>40c</u>
<u>41g</u>	H	-(CH ₂) ₃ -	CH ₃	p-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>40c</u>
<u>41h</u>	H	-CH ₂ - 	CH ₃	CH ₃	<u>40d</u>

II.III.II. Reaktion von Dimethylaminoaceton-dimethylhydrazon

Aus Untersuchungen, die von Böhme und Hartke durchgeführt wurden, geht hervor, daß sich Aminale mit Säurechloriden leicht zu α -halogenierten Aminen spalten lassen ²⁸⁾. Man konnte daher vermuten, daß Dimethylaminoaceton-dimethylhydrazon (42), das man als azavinyloges Aminoal betrachten kann, in Anlehnung an diese Versuche mit Säurechloriden zum Diazoniumsalz umgesetzt werden kann. Wider Erwarten fand die Acylierung ausschließlich am Imid-Stickstoff statt. So reagiert Dimethylaminoaceton-dimethylhydrazon (42) mit verschiedenen Säurechloriden in Ether glatt zu schwerlöslichen Hydrochloriden, die mit Natriumbicarbonat zu Verbindungen des Typs 43 deprotonierbar sind.



	R
43a	CH ₃
43b	C ₆ H ₅
43c	p-O ₂ N-C ₆ H ₄

In Abbildung 2 ist das ¹H-NMR-Spektrum von 43a dargestellt. Darin ergibt die Acetylgruppe ein Singulett bei 2.12 ppm. Die Dimethylamino- bzw. die Dimethylhydrazinogruppe er-

scheinen jeweils als Singulett bei 2.33 bzw. 2.73 ppm. Das verbreiterte Singulett der Methylengruppe findet man bei 3.00 ppm. Den beiden olefinischen Protonen sind das Singulett bei 5.01 und das verbreiterte Singulett bei 5.41 ppm zuzuordnen.

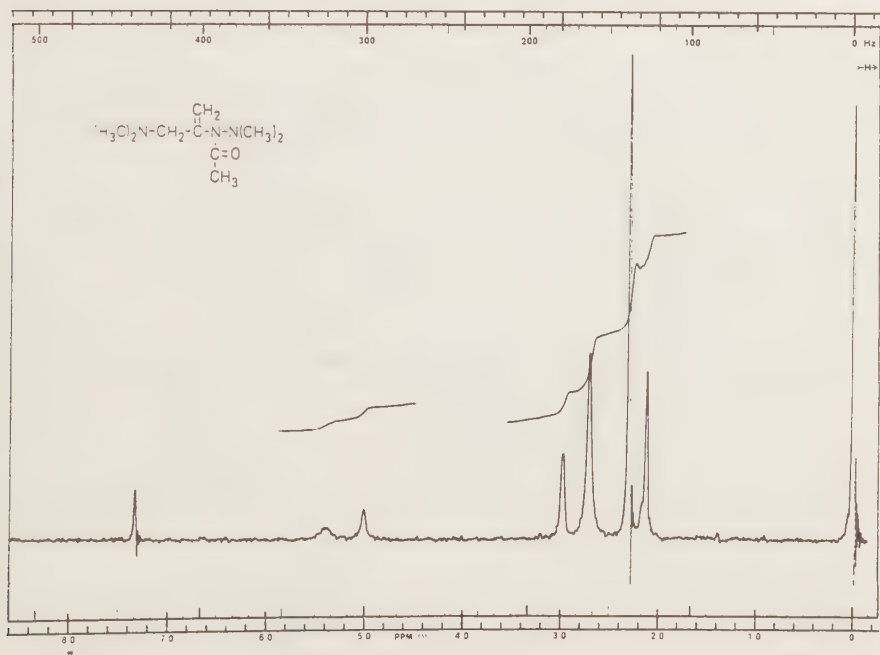
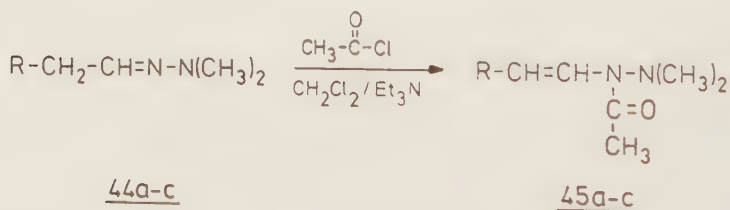


Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum von 43a in CDCl_3

II.IV. Acylierung von gesättigten Aldehyddimethylhydrazonen

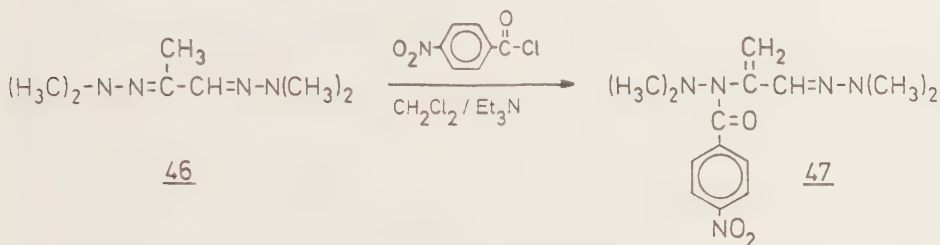
Die Acylierung der Aldehyddimethylhydrazone 44a-c erfolgte in Analogie zu den im Kapitel II.III.I. beschriebenen Methoden. Durch Erhitzen von Propanaldimethylhydrazon (44a) mit Acetylchlorid in wasserfreiem Ether bildete sich das Hydrochlorid des Hydrazons in Form eines öligen Niederschlags. Aus dem Filtrat isolierte ich in guter Ausbeute das Enhydrazid 45a. C-Acylierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Auch in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin greifen Säurechloride ausschließlich am Azomethin-Stickstoff an, wobei die Ausbeute durch die vollständige Umsetzung der Ausgangsverbindung verbessert wird. Unter den gleichen Bedingungen konnte ich die Enhydrazide 45b,c herstellen.



	R
<u>45a</u>	CH ₃
<u>45b</u>	C ₆ H ₅
<u>45c</u>	(CH ₃) ₂ CH

Die Strukturen von 45a-c sind durch Spektren und Elementaranalysen gesichert. Einzelheiten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Das Bisdimethylhydrazon des Methylglyoxals (46) reagierte mit p-Nitrobenzoylchlorid in Einklang mit den vorangegangenen Ergebnissen zu 47.



II.V. Synthese von Dienhydraziden aus α,β -ungesättigten Aldehyddimethylhydrazonen

Setzt man α,β -ungesättigte Aldehyddimethylhydrazone in Methylenchlorid mit p-Nitrobenzoylchlorid und Triethylamin bei 0°C um, so erhält man Dienhydrazide. Ausgehend von Crotonaldehyd-(48a), 3-Methyl-zimtaldehyd-(48b) und Cyclohexylidencarboxaldehyd-dimethylhydrazon (48c) fielen die Verbindungen 49a-c in hoher Ausbeute und praktisch ohne Verunreinigungen an. In Abwesenheit von Triethylamin wirkt ein Teil des Hydrazons als Protonenacceptor, wodurch sich die Ausbeute verschlechtert.

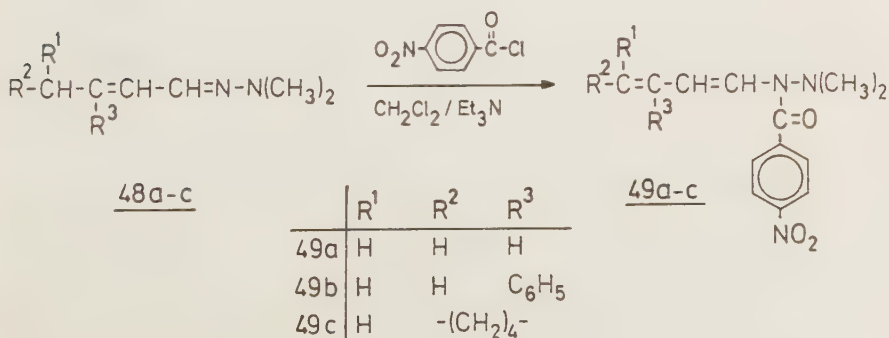


Abbildung 3 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Dienhydrazids 49a. Die Dimethylaminogruppe ergibt ein Singulett bei 2.89 ppm. Das Multiplett von 5.0 bis 5.5 ppm charakterisiert die endständigen Olefinprotonen, während die drei mittelständigen olefinischen H-Atome ein Multiplett von 6.0 bis 6.6 ppm ergeben. Für die aromatischen Protonen findet man zwei verbreiterte Dubletts bei 7.72 und 8.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9 Hz.

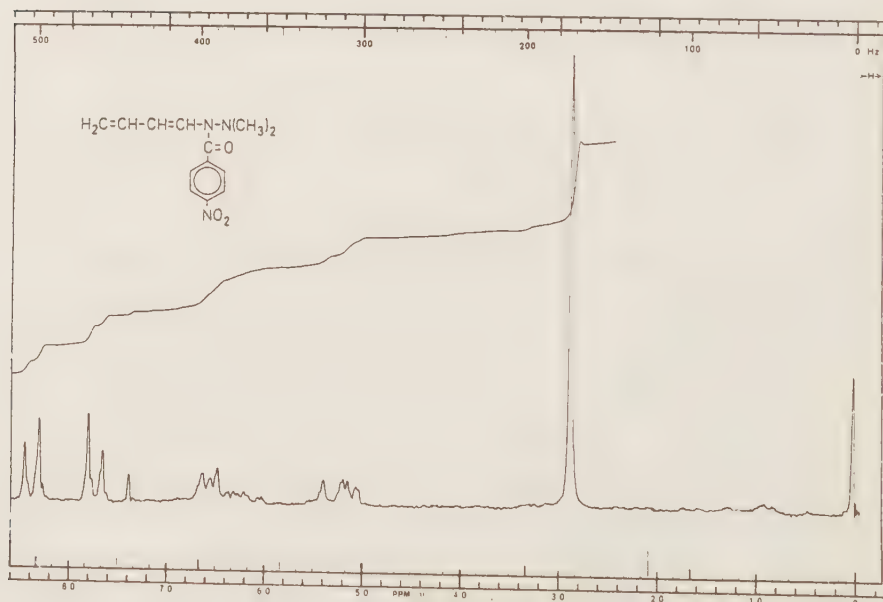
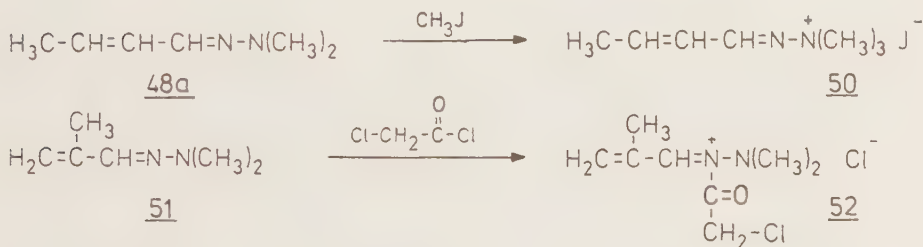


Abbildung 3: ^1H -NMR-Spektrum von 49a in CDCl_3

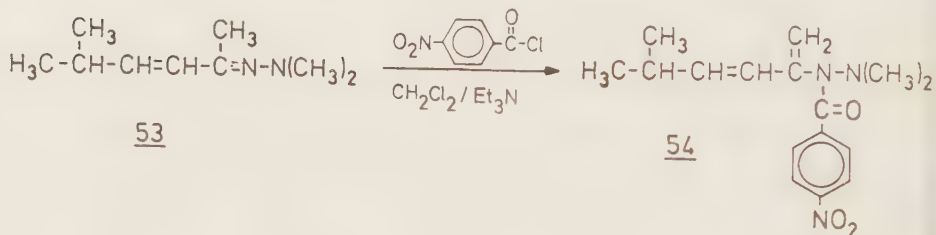
Läßt man auf das nicht in ein Enhydrazid überführbare Metacroleindimethylhydrazon (51) in CDCl_3 Chloracetylchlorid einwirken, so findet man nach mehrstündigem Stehen im ^1H -NMR-Spektrum Signale, die auf eine Bildung des Salzes 52 hinweisen. So gibt das Proton der Azomethingruppe ein Singulett bei 9.06 ppm, während den N-Methylgruppen ein Singulett bei 3.14 ppm zuzuordnen ist. Die Lage der entsprechenden Signale für 48a und 50 sind bei 7.10 und 8.66 ppm für $\text{CH}=\text{N}$ bzw. 2.83 und 3.52 ppm für NMe_2 bzw. NMe_3 . Allerdings wurde das Salz nicht rein erhalten, sodaß eine eindeutige Strukturzuordnung noch offen bleiben muß.



II.VI. Umsetzungen von α,β -ungesättigten Ketondimethylhydrazonen mit Säurechloriden

α,β -Ungesättigte Ketondimethylhydrazone lassen sich mit Säurechloriden ebenfalls am Stickstoff acylieren. Dabei stellte sich die Frage, ob die Abspaltung des Protons bevorzugt zum gesättigten oder ungesättigten Kettenende hin eintritt. Im Fall des 5-Methyl-3-hexen-2-on-dimethylhydrazons (53) ist aus dem ^1H -NMR-Spektrum klar ersichtlich,

daß keine Verschiebung der Doppelbindung eintritt. Die De-
protonierung zu 54 erfolgt somit am gesättigten Alkylrest.



Im ^1H -NMR-Spektrum von 54 (Abbildung 4) ergeben die Methyl-
gruppen des Isopropylrestes ein Dublett bei 0.98 ppm mit
einer Kopplungskonstanten von 6 Hz. Das Multipllett des Me-
thinprotons erscheint bei ca. 1.70 ppm. Die endständigen
olefinischen Protonen werden durch zwei verbreiterte Sin-
gulettts bei 4.85 bzw. 5.28 ppm charakterisiert. Für die
H-Atome der mittelständigen Doppelbindung findet man ein
Multipllett von 5.82 bis 6.07 ppm. Die beiden verbreiterten
Dublettts bei 7.7 und 8.2 ppm mit einer Kopplungskonstanten
von 9 Hz stehen für die aromatischen Protonen.

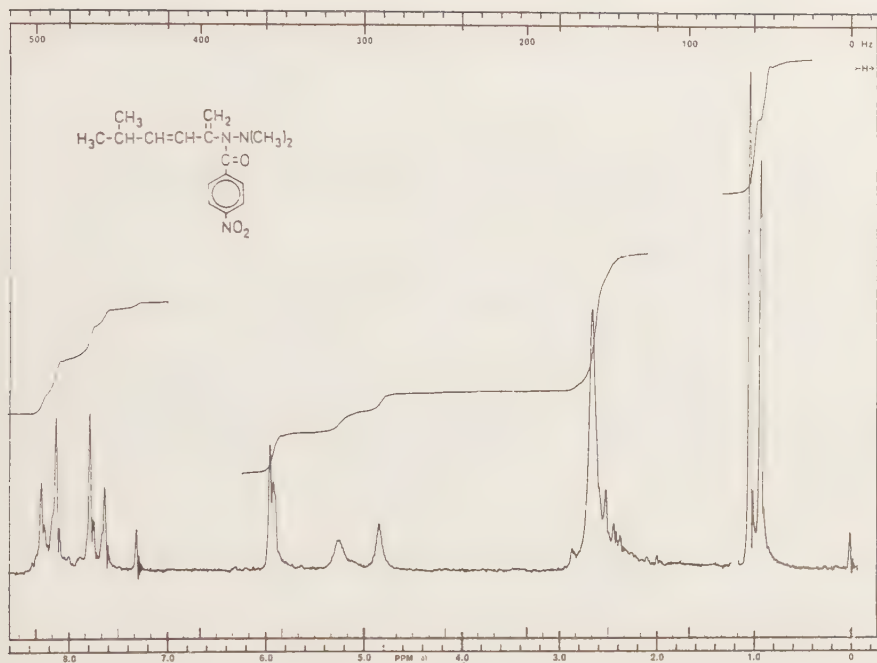
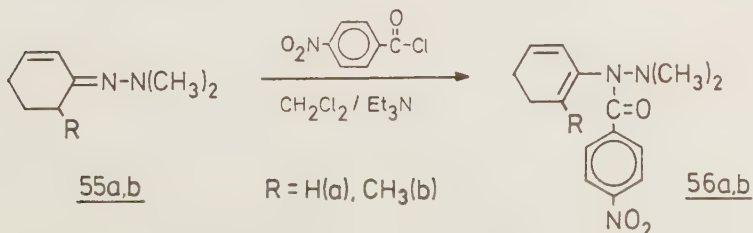


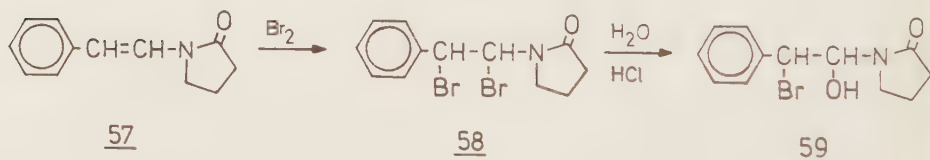
Abbildung 4: ^1H -NMR-Spektrum von 54 in CDCl_3

Das Spektrum des Produkts aus Cyclohexenondimethylhydrazon (55a) und p-Nitrobenzoylchlorid konnte zunächst nicht eindeutig interpretiert werden. Das in 6-Stellung methylierte Cyclohexenondimethylhydrazon 55b reagiert allerdings wie das offenkettige Hydrazon 53, sodaß auch für das Dienhydrazid 56a eine derartige Struktur vermutet werden kann.

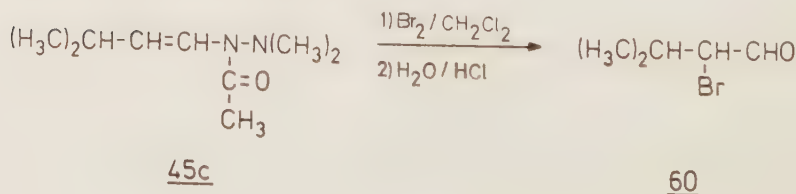


II.VI. Bromierung und Hydrolyse von Enhydraziden

Es ist bekannt, daß die Umsetzung von Enamiden mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff zu kristallinen Dibromiden führt, die allerdings sehr zersetzlich sind ^{19a)}. Relativ beständig ist das Bromadditionsprodukt 58 des N-Styryl-pyrrolidons 57. Seine saure Hydrolyse führt zum Halbamidal 59.



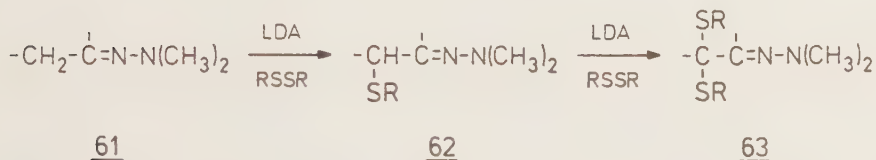
Bei der Bromierung von Enhydraziden konnte ich keine Dibromverbindungen isolieren. Aus dem Enhydrazid 45c erhielt ich nach Zugabe einer äquivalenten Brommenge in Methylenchlorid und anschließender saurer Hydrolyse 2-Brom-3-methylbutyraldehyd (60). Diese glatte Reaktion könnte zur Darstellung von α -Bromcarbonylverbindungen präparativ nützlich sein. Inwieweit sie sich auf andere Enhydrazide ausdehnen läßt, müssen weitere Versuche zeigen.



III. Elektrophile Substitution am C-Atom 1 gesättigter Dimethylhydrazone

III.I. Sulfenylierung von Carbonylverbindungen

Carbonylverbindungen sowie deren Dimethylhydrazone 61 können in α -Position nach Enolisierung mit LDA von Disulfiden elektrophil substituiert werden (62)²⁹⁾. Die Wiederholung dieses Vorgangs mit Verbindungen des Typs 62 liefert die α,α -bissulfenylierten Produkte 63.

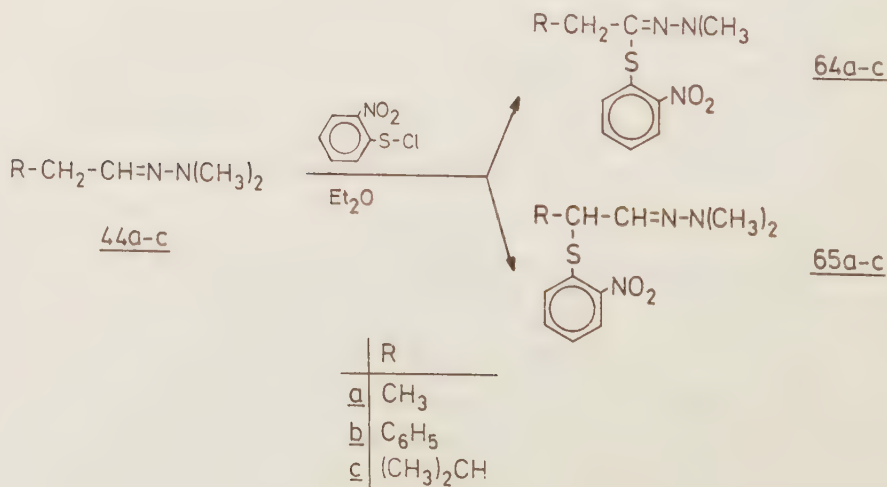


β -Oxosulfide sind auch aus Trimethylsilylenolethern und Sulfenylchloriden zugänglich³⁰⁾. Gute α -Thiolierungsmittel für cyclische Ketone stellen 4-Methylbenzolphthiosulfonsäure-S-alkylester dar³¹⁾. Die so gewonnenen β -Oxosulfide sind wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen. Nach Oxidation mit Natriumperjodat³²⁾ kann die entstandene Sulfoxidgruppe thermisch eliminiert werden. Tosylhydrazone α -sulfenylierter Ketone dienen zur 1,2-Verschiebung von Carbonylgruppen³³⁾. Es sollte untersucht werden, ob sich Dimethylhydrazone bei der Reaktion mit Sulfenylchloriden wie die zugrunde liegenden Carbonylverbindungen oder wie Aza-Enamine verhalten würden.

III.II. Reaktion von Sulfenylchloriden mit Aldehyd- dimethylhydrazonen

III.II.I. Umsetzungen in Ether als Lösungsmittel

Die Umsetzung von Propionaldehyddimethylhydrazon (44a) mit o-Nitrophenylsulfenylchlorid in wasserfreiem Ether bei 0°C ohne Basenzusatz verlief unter Bildung eines Gemisches zweier Substanzen, die nach Absaugen des ausgefallenen Hydrochlorids aus dem Filtrat isoliert werden konnten. Aus der chromatografischen Trennung über Kieselgel geht hervor, daß die beiden Verbindungen etwa im Verhältnis 1:1 entstehen. Nach den ¹H-NMR-Spektren und Elementaranalysen handelt es sich dabei einerseits um das am C-Atom 1 (64a), andererseits um das am C-Atom 2 sulfenylierte Hydrazon 65a.



So findet man für die Methylprotonen von 64a ein Triplett bei 1.07 ppm. Die Methylengruppe liefert ein Quartett bei 2.22 ppm, die Kopplungskonstante beträgt jeweils 7 Hz. Das Singulett der Dimethylaminogruppe erscheint bei 2.62 ppm. Die aromatischen Protonen werden durch das Multipllett von 7.4 bis 8.2 ppm charakterisiert.

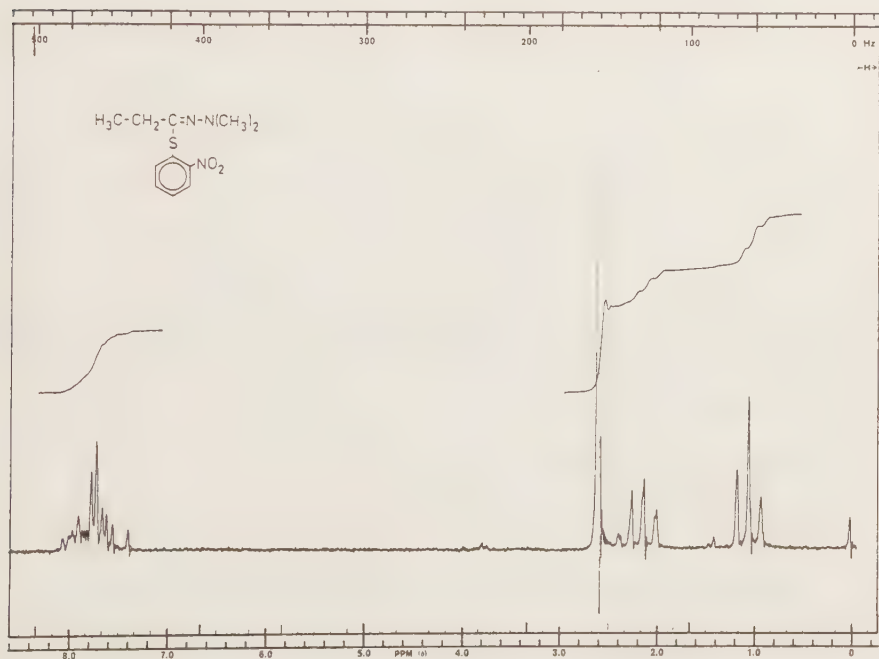


Abbildung 5: ^1H -NMR-Spektrum von 64a in CDCl_3

Dagegen ergibt die Methylgruppe der α -sulfonylierten Verbindung 65a ein Dublett bei 1.55 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 7 Hz. Das Quintett bei 4.20 ppm kann dem Methinproton

zugeordnet werden. Das Azomethin-H-Atom ergibt ein Dublett bei 6.34 ppm.

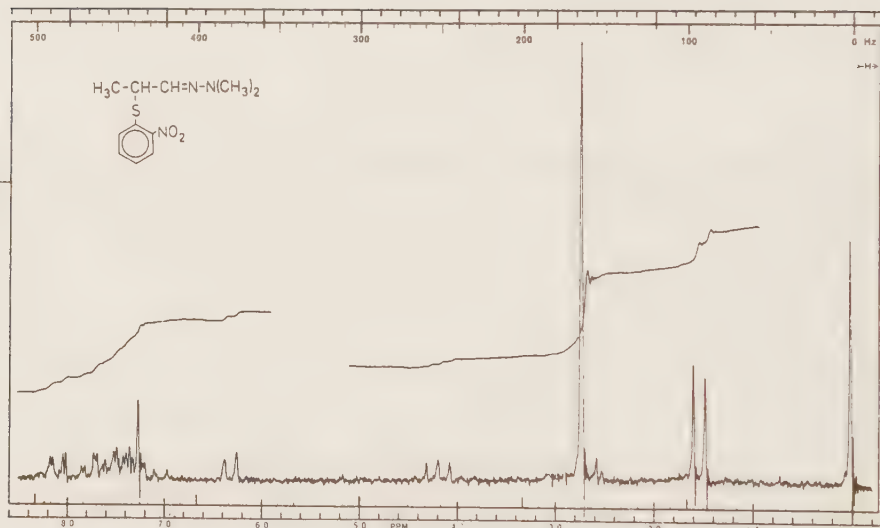
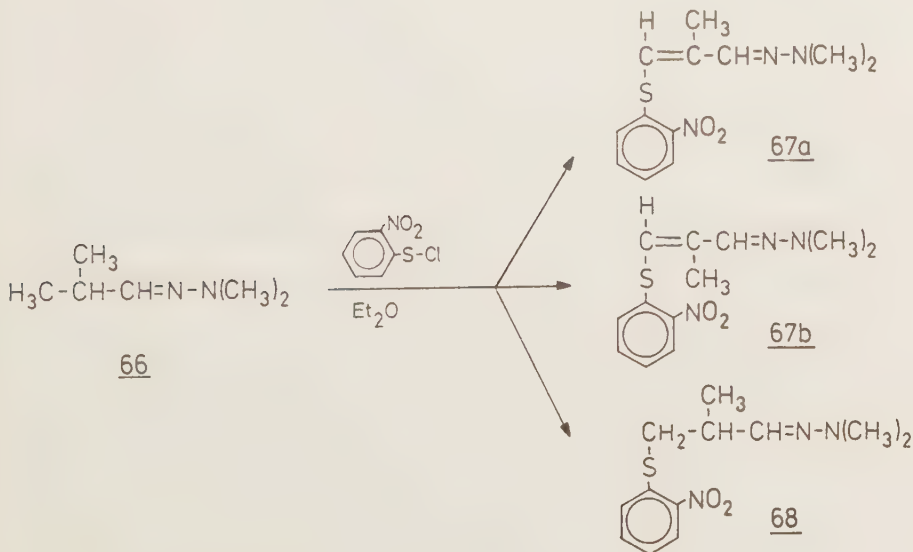


Abbildung 6: ^1H -NMR-Spektrum von 65a in CDCl_3

Die Acidität α -ständiger Protonen ist unter diesen Versuchsbedingungen noch stark genug, um einen elektrophilen Angriff von Sulfenylchloriden zuzulassen. Die Möglichkeit zur Umpolung von Aldehyden durch Umwandlung in Dimethylhydrazone kann auf diese Weise somit nur teilweise realisiert werden. Die Erweiterung der Reaktion auf andere Aldehyddimethylhydrazone (44b,c) lieferte die gleichen Ergebnisse (64b,c und 65b,c). Lediglich die Ausbeuten an den beiden Produkten schwankte etwas.

III.II.II. Reaktion von in α -Stellung verzweigten Aldehyddimethylhydrazonen

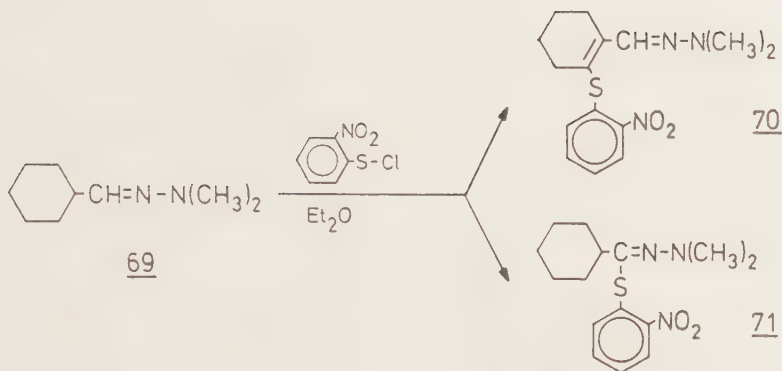
Eine Sonderstellung bei der Reaktion mit Sulfenylchloriden nehmen in α -Stellung verzweigte Aldehyddimethylhydrazone ein. So erhielt ich aus Isobutyraldehyddimethylhydrazon (66) mit o-Nitrophenylsulfenylchlorid in wasserfreiem Ether die α,β -ungesättigten Verbindungen 67a und 67b (E/Z-Isomerengemisch) und die gesättigte Verbindung 68 im Verhältnis 2:1. Über präparative Kieselgelplatten konnte ich die drei Produkte voneinander trennen. Eine weitere Methode zur Darstellung von α,β -ungesättigten Aldehyddimethylhydrazonen mit einem Schwefelsubstituenten in 3-Stellung wird im Kapitel IV.I. beschrieben.



Der Reaktionsverlauf ist unerwartet. Die Strukturen von 67a,b und 68 gehen jedoch aus den Spektren eindeutig hervor. So zeigt die Methylgruppe des Z-Isomeren 67a im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei 2.18 ppm, während die Methylprotonen des E-Isomeren 67b ein Dublett bei 2.13 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz ergeben. Beide Verbindungen liefern für die Dimethylaminogruppe ein Singulett bei 3.11 ppm. Dem olefinischen Proton des Z-Isomeren kann das Singulett bei 6.22 ppm zugeordnet werden, für das olefinische Proton des E-Isomeren findet man ein Multiplett bei 6.08 ppm. Die Signale für die Azomethinprotonen werden durch die Multipletts der aromatischen Protonen überlagert, die eine Lage zwischen 7.0 und 8.4 ppm aufweisen.

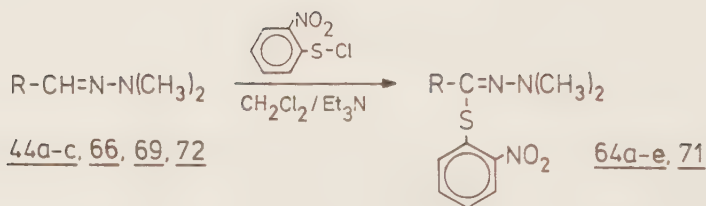
Es ist anzunehmen, daß o-Nitrophenylsulfenylchlorid zunächst am α -C-Atom angreift. Die Desulfenylierung dürfte durch die Verzweigung am C-Atom 2 und durch die Elektronendonatorwirkung des endständigen Stickstoffs begünstigt sein. Das vermutlich als Zwischenstufe entstehende α,β -ungesättigte Hydrazon wird dann am C-Atom 3 durch o-Nitrophenylsulfenylchlorid substituiert. Diese Reaktion wird im Kapitel IV.I. genau erläutert. Die gesättigte Verbindung 68 dürfte aus einer Michael-Addition des eliminierten Thiophenols an das ungesättigte Hydrazon hervorgehen.

Cyclohexancarboxaldehyddimethylhydrazon (69) ließ sich unter den gleichen Bedingungen zu den Verbindungen 70 und 71 umsetzen, die im Verhältnis 2:1 entstanden.



III.II.III. Synthese von 1-Arylthio-dimethylhydrazonen

Erst durch Variation des Lösungsmittels konnte ich die am C-Atom 1 sulfenylierten Aldehyddimethylhydrazone 64a-e, 71 ohne starke Verunreinigungen in hoher Ausbeute synthetisieren. In Methylenchlorid reagierten die genannten Ausgangsverbindungen mit o-Nitrophenylsulfenylchlorid bei 0°C unter Zusatz von Triethylamin alle einheitlich am Azomethin-C-Atom zu gut kristallisierenden gelben bis orangefarbenen Produkten. Zusätzlich bringt dieses Verfahren eine Verbesserung der Ausbeute, da das Ausgangshydrazon vollständig verbraucht wird.



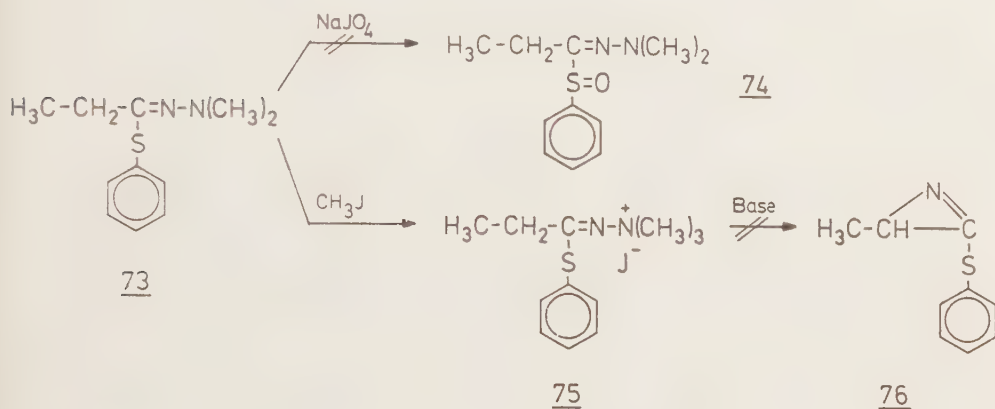
	R	Edukt
<u>64a</u>	CH ₃	<u>44a</u>
<u>64b</u>	C ₆ H ₅	<u>44b</u>
<u>64c</u>	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂	<u>44c</u>
<u>64d</u>	(CH ₃) ₂ CH	<u>66</u>
<u>64e</u>	H	<u>72</u>
<u>71</u>		<u>69</u>

Spektren und Elementaranalysen der Verbindungen 64a-e, 71 liegen vor. Im Kapitel III.II.I. wurde das ¹H-NMR-Spektrum von 64a (Abbildung 5) bereits eingehend diskutiert. Weitere Einzelheiten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

III.II.IV. Versuche zur Oxidation und Deprotonierung der Sulfenylierungsprodukte

Natriumperjodat findet als Oxidationsmittel für Thioether zu Sulfoxiden vielfach Verwendung ³²⁾. Bei dem Versuch, 1-Phenylthio-propanal-dimethylhydrazon (73) mit Natriumperjodat zum entsprechenden Sulfoxid 74 zu oxidieren, konnte ich jedoch nur Ausgangsmaterial isolieren.

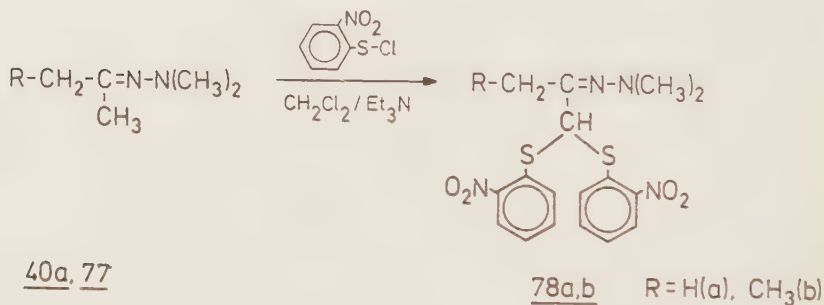
73 läßt sich leicht am endständigen Stickstoff durch Methyljodid methylieren. Die Behandlung des entstehenden Salzes 75 mit Triethylamin oder LDA führte nicht zu den erwünschten Aziridin-Derivaten 76.



III. III. Reaktion von Sulfenylchloriden mit Ketondimethylhydrazonen

Bei der Reaktion von Ketondimethylhydrazonen mit o-Nitrophenylsulfenylchlorid in Ether im Mengenverhältnis 2:1 bzw. in Methylenchlorid im Mengenverhältnis 1:1 fiel zunächst auf, daß trotz der Bildung eines neuen Produkts noch viel Ausgangsverbindung zurückblieb. Spektren und Elementaranalysen ergaben, daß es sich dabei um bissulfenylierte Verbindungen handeln mußte. So sind bei den Umsetzungen in Ether äquivalente Mengen an Ausgangsmaterial einzusetzen, wobei ein Teil des Hydrazons als Protonenacceptor fungiert.

In Methylenchlorid muß das Mengenverhältnis an Hydrazon, Sulphenylchlorid und Triethylamin 1:2:2 betragen, wenn die Reaktion quantitativ ablaufen soll. Als Nebenprodukt tritt jeweils Diaryldisulfid auf. Der zweifache Angriff des Sulphenylchlorids erfolgt am α -C-Atom (78a,b).



Als Beispiel sei das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung 78a diskutiert, die man aus Acetondimethylhydrazon (40a) und o-Nitrophenylsulphenylchlorid erhält. Das Singulett bei 2.45 ppm charakterisiert die Methylprotonen. Die Dimethylamino-gruppe zeigt ein Singulett bei 2.53 ppm. Für die bissulfen-nylierte Methingruppe findet man ein verbreitertes Singulett bei 6.60 ppm. Den aromatischen Protonen ist das Multiplett von 7.0 bis 8.4 ppm zuzuordnen.

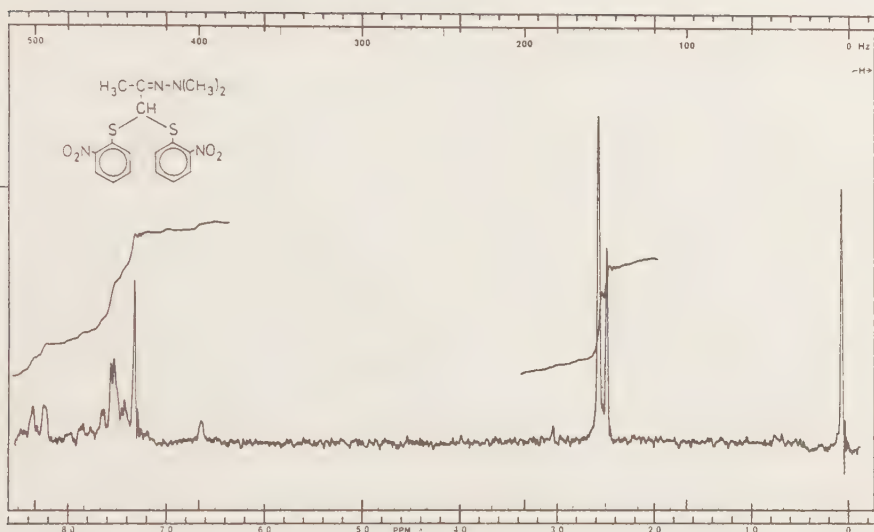
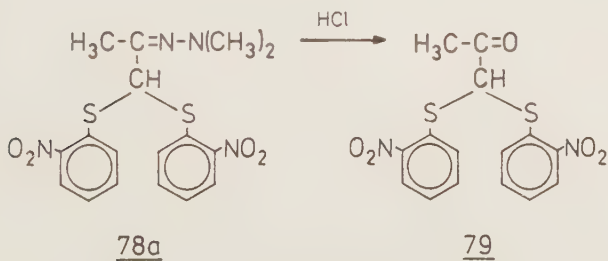


Abbildung 7: ^1H -NMR-Spektrum von **78a** in CDCl_3

Die Hydrolyse von **78a** in einem Gemisch aus Toluol, Methanol und konzentrierter Salzsäure ergab 1,1-Bis-(2-nitrophenylthio)aceton (**79**).

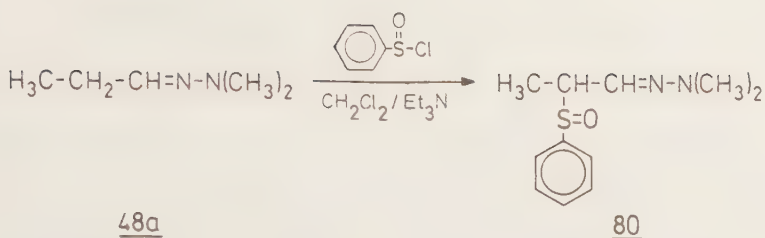


III.IV. Umsetzungen gesättigter Dimethylhydrazone mit
Benzolsulfinylchlorid

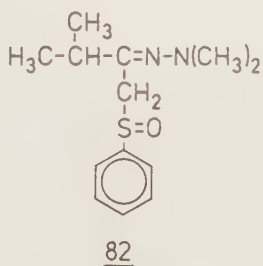
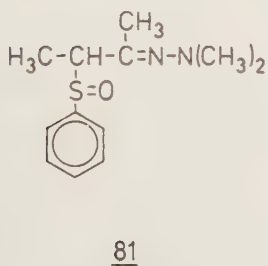
B-Oxosulfide sind nach Oxidation der sulfenylierten Carbonylverbindungen mit Natriumperjodat zugänglich ³²⁾. Silylenolether reagieren unter Katalyse von Lewis-Säuren mit Sulfinylchloriden ebenfalls zu α -Sulfinyl-carbonylverbindungen ³⁴⁾. Eine stereospezifische Darstellung α -sulfinylierter Hydrazone ist aus α -Lithio-N,N-dimethylhydrazonen und (-)-(S)-menthyl-p-tolylsulfinat möglich ³⁵⁾. Nach Hydrolyse mit Kupfer-II-Salzen erhält man die α -Sulfinylketone, während α -Sulfinylaldehyde auch durch andere Hydrolysemethoden nicht hergestellt werden konnten.

Meine Untersuchungen sollten ergeben, ob Aldehyddimethylhydrazone mit Benzolsulfinylchlorid in Analogie zu den Sulfenylchloriden am C-Atom 1 substituierbar sind. Die Darstellung von Benzolsulfinylchlorid erfolgte aus dem Natriumsalz der Benzolsulfinsäure, das nach Umwandlung in die freie Säure mit Thionylchlorid in das Sulfinylchlorid übergeht ³⁶⁾.

Äquivalente Mengen an Propanaldimethylhydrazon, Benzolsulfinylchlorid und Triethylamin in Methylenchlorid bei 0°C ergaben in 30%iger Ausbeute das α -sulfinylierte Hydrazon 80. Ein Ersatz des Azomethinprotons durch die Sulfoxidgruppe konnte nicht beobachtet werden. Bei dieser Reaktion treten von mir nicht näher untersuchte Nebenreaktionen ein, die zu größeren Mengen Disulfid führen.



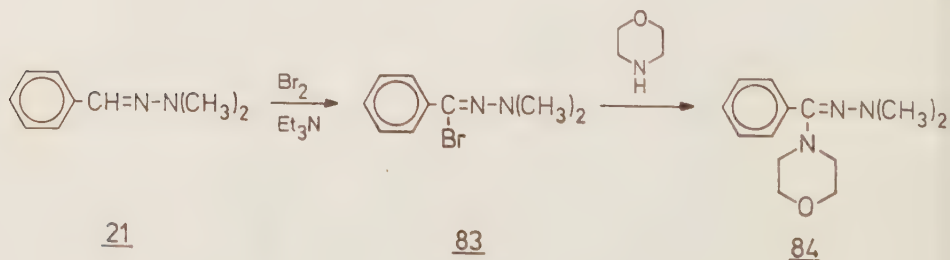
Ketondimethylhydrazone reagieren unter den genannten Bedingungen ebenfalls zu β -Hydrazono-sulfoxiden. Dabei wird das 2-Butanondimethylhydrazon am C-Atom 3 angegriffen (81), während sich 3-Methyl-butan-2-on-dimethylhydrazon zur C-1-substituierten Verbindung 82 umsetzt. Dafür kann die sterische Hinderung durch den Isopropylrest verantwortlich sein. Die Ausbeuten sind wie bei den Aldehyddimethylhydrazonen nicht zufriedenstellend.



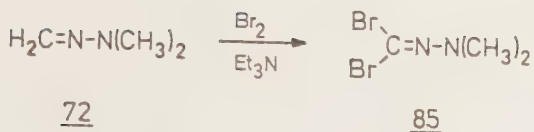
III.V. Halogenierung von Aldehyddimethylhydrazonen

Aldehyde und Ketone werden sauer oder basisch katalysiert von Halogenen in α -Stellung substituiert. Eine Umwandlung von Aldehyden in Acylchloride findet nur dann statt, wenn diese keine Protonen in α -Position enthalten ³⁷⁾. Läßt man auf Benzaldehyddimethylhydrazon Tetrabromkohlenstoff und Triphenylphosphin einwirken, so erhält man das C-1-halogenierte Produkt 83 ³⁸⁾. α -Halogenhydrazone sind dagegen aus den entsprechenden α -halogenierten Carbonylverbindungen mit Tosylhydrazin zugänglich ³⁹⁾.

Die Bromierung von Benzaldehyddimethylhydrazon (21) in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin fand erwartungsgemäß am Azomethin-C-Atom statt. Das gebildete Produkt 83 kann in Analogie zu den Säurechloriden als Acylierungsreagenz eingesetzt werden. So erhielt ich mit Morpholin in hoher Ausbeute das Amidrazon 84 ⁴⁰⁾.



Die Reaktion von Formaldehyddimethylhydrazon (72) mit Brom konnte nicht auf der Stufe der Monosubstitution angehalten werden, sondern führte sofort zur Dibromverbindung 85.



Bei den Versuchen zur Bromierung von Dimethylhydrazonen mit aciden Protonen in α -Stellung entstanden unter verschiedenen Bedingungen immer Gemische mehrerer Produkte, die nicht näher untersucht wurden.

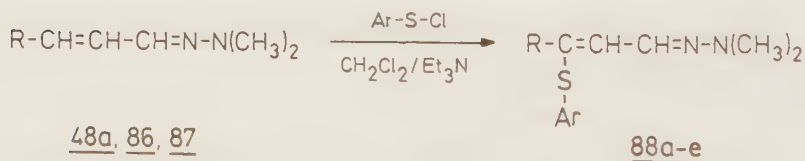
IV. Elektrophile Substitution am C-Atom 3 α,β -ungesättigter Dimethylhydrazone

IV.I. Synthese von 3-Arylthio- α,β -enalldimethylhydrazonen

α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen lassen sich nach Deprotonierung mit elektrophilen Reagenzien in 2- oder 4-Stellung umsetzen. Die Einführung von Substituenten in 1- bzw. 3-Position kann durch nucleophile Addition von metallorganischen Verbindungen erreicht werden. Inwieweit α,β -ungesättigte Aldehyddimethylhydrazone in 3-Stellung elektrophil angegriffen werden können, sollte mit verschiedenen Reagenzien getestet werden.

Bereits die gesättigten Aldehyddimethylhydrazone hatten sich als umgepolte Carbonylverbindungen bei der Umsetzung mit Sulfonylchloriden erwiesen. Daher brachte ich äquivalente Mengen Crotonaldehyddimethylhydrazon (48a) und o-Nitrophenylsulfonylchlorid in Methylenchlorid unter Zusatz von

Triethylamin zur Reaktion und erhielt in hoher Ausbeute die am C-Atom 3 sulfenylierte Verbindung 88a. Das gleiche Ergebnis erzielte ich mit Phenylsulfonylchlorid. C-1-sulfenylierte Produkte konnte ich nicht isolieren. Als Nebenprodukte waren im Dünnschichtchromatogramm lediglich die jeweiligen Disulfide zu erkennen, die zu ca. 20% anfielen und säulenchromatografisch leicht abzutrennen waren. Im folgenden Formelschema sind die Substitutionsprodukte von Zimtaldehyd (86) und Acroleindimethylhydrazon (87) aufgeführt.



	R	Ar	Edukt
<u>88a</u>	CH ₃	o-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>48a</u>
<u>88b</u>	CH ₃	C ₆ H ₅	<u>48a</u>
<u>88c</u>	C ₆ H ₅	o-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>86</u>
<u>88d</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	<u>86</u>
<u>88e</u>	H	o-O ₂ N-C ₆ H ₄	<u>87</u>

Die Strukturen der Verbindungen 88a-e gehen aus den Spektren und Elementaranalysen hervor. So zeigen die Methylprotonen von 88b bei 2.09 ppm ein Dublett mit der Kopplungskonstante von 2 Hz. Für die Dimethylaminogruppe findet man ein Singulett bei 2.95 ppm. Das olefinische Proton ergibt ein doppeltes Quartett bei 6.41 ppm mit der Kopplungskonstante von 8

und 2 Hz, dem Azomethinproton läßt sich das Dublett bei 7.19 ppm zuordnen, wobei die Kopplungskonstante 10 Hz beträgt. Von 7.2 bis 7.6 ppm erscheint das Multipllett der Aromaten-H.

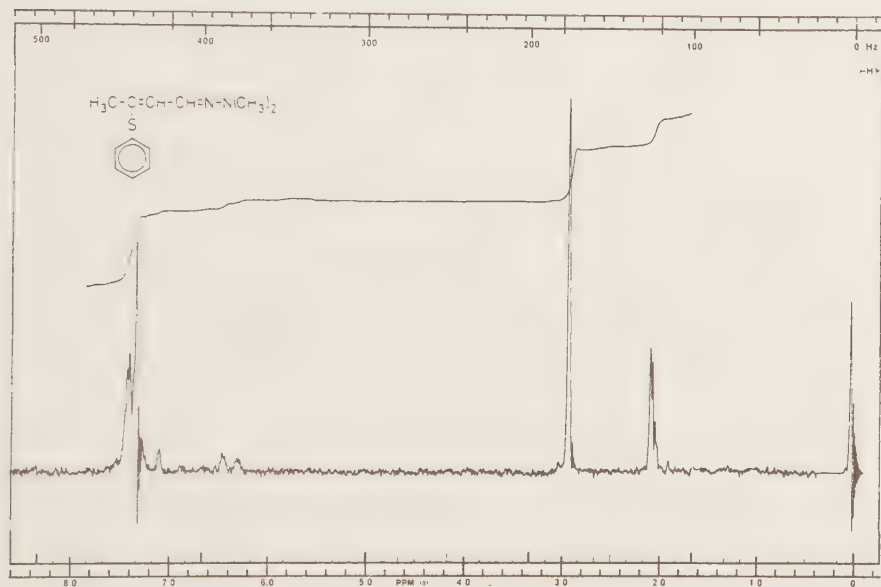
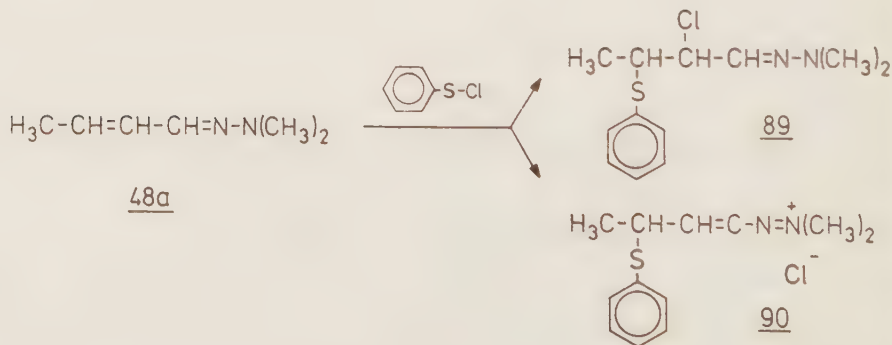


Abbildung 8: ^1H -NMR-Spektrum von 88b in CDCl_3

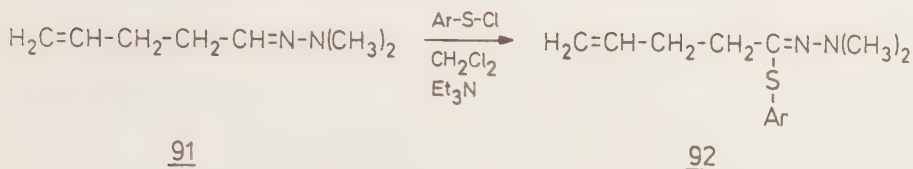
Bekanntlich addieren sich Sulfenylchloride leicht an Doppelbindungen zu α -chlorierten Thioethern ⁴¹⁾, die sich nach Eliminierung von Chlorwasserstoff mit Basen in die Thioenolether umwandeln lassen. Um die Annahme zu bestätigen, daß bei der Umsetzung α,β -ungesättigter Dimethylhydrazone mit Sulfenylchloriden Endiazoniumsalze als Zwischenstufen auftreten, mußte eine Addition der Sulfenylchloride an die Doppelbindung ausgeschlossen werden. Die

Tatsache, daß Substanzen des Typs 89 nicht isoliert werden konnten, trägt nicht zur Aufklärung des Mechanismus bei, da man bereits weiß, daß elektronegative Substituenten in α -Stellung zur Hydrazongruppe leicht austreten ⁴²⁾. So reagieren α -halogenierte Aldehyde mit Dimethylhydrazin unter Chlorwasserstoffabspaltung zu α,β -ungesättigten Dimethylhydrazonen ⁴³⁾. Bei der Umsetzung äquivalenter Mengen an Hydrazon und Sulfenylchlorid ohne Basenzusatz in Methylenchlorid erhielt ich nach schonendem Abdampfen des Lösungsmittels ein salzartiges Produkt. Vermutlich handelt es sich dabei um das Endiazoniumsalz 90, das ich nicht in genügender Reinheit darstellen konnte, da es sehr hygroskopisch ist.



Die Umsetzung eines Sulfenylchlorids mit 4-Penten-1-al-dimethylhydrazon (91), das eine isolierte Doppelbindung enthält, war in diesem Zusammenhang von Interesse. Wie bei den gesättigten Aldehyddimethylhydrazonen entstand aus 91 mit *o*-Nitrophenylsulfenylchlorid in Methylenchlorid unter Zu-

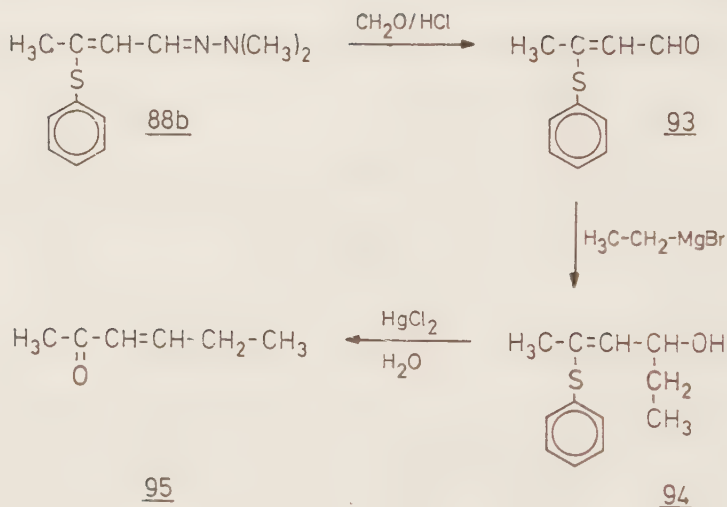
satz von Triethylamin das am C-Atom 1 substituierte Produkt 92, während eine Addition an die Doppelbindung nicht beobachtet werden konnte.



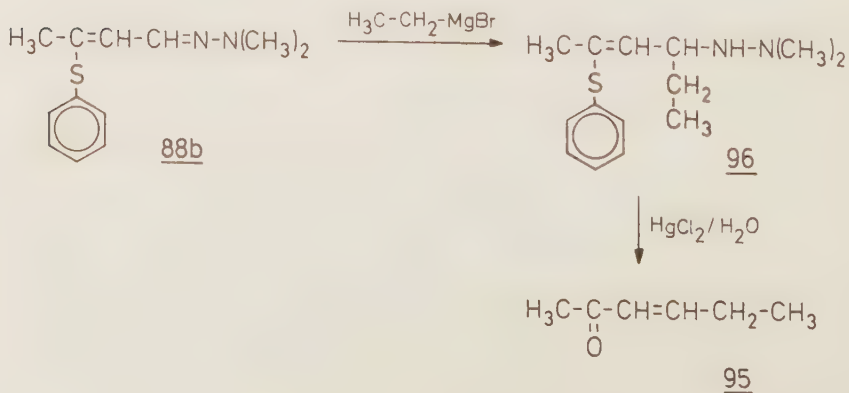
Der elektrophile Angriff am C-Atom 3 α,β -ungesättigter Aldehyddimethylhydrazone ist auf die Elektronendonatorwirkung des endständigen Stickstoffs zurückzuführen. Als Zwischenstufe treten vermutlich Endiazoniumsalze auf.

IV.II. Alkylierende 1,3-Carbonylverschiebung

88b läßt sich mit Formaldehyd und konzentrierter Salzsäure in Tetrahydrofuran zum Aldehyd 93 spalten. Eine Addition von Ethylmagnesiumbromid an die Carbonylgruppe führt zum sekundären Allylalkohol 94, der durch nachfolgende Hydrolyse mit Quecksilber-II-chlorid in das α,β -ungesättigte Keton 95 übergeführt werden kann.



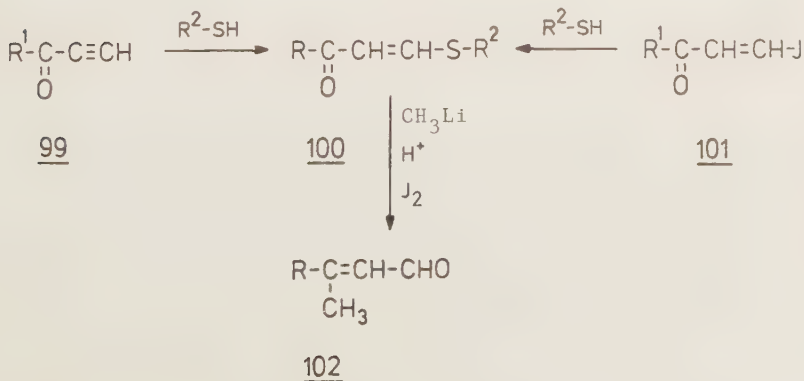
In einer anderen Variante gelangt man ausgehend von 88b über eine Grignard-Reaktion zum Hydrazin 96, das sich ebenfalls mit Quecksilber-II-chlorid zu 95 umsetzen läßt. Die Ausbeuten der ersten Methode konnten allerdings nicht erzielt werden.



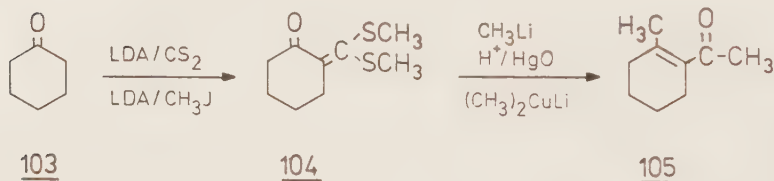
Die gesamte Reaktionsfolge beinhaltet, wenn man Crotonaldehyd als Ausgangsprodukt nimmt, eine alkylierende 1,3-Umkehrung der ungesättigten Carbonylgruppierung.



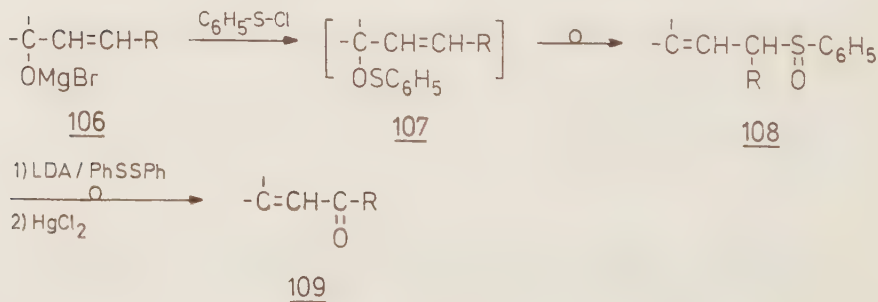
β -Alkylthioenone 100 können auch durch Addition von Mercaptanen an Alkinone 99 ⁴⁴⁾ oder durch Substitution von β -Halogenenonen 101 durch Mercaptane ⁴⁵⁾ dargestellt werden. Die Synthese von β -halogenierten Enonen geht von 1,3-Diketonen aus. Dagegen erlaubt die von mir beschriebene Umsetzung die nachträgliche Einführung eines Heteroatoms in β -Stellung einer ungesättigten Carbonylverbindung. Addiert man metallorganische Verbindungen an die Ketogruppe von Substanzen des Typs 100, so sind nach Hydrolyse α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen 102 zugänglich ⁴⁶⁾.



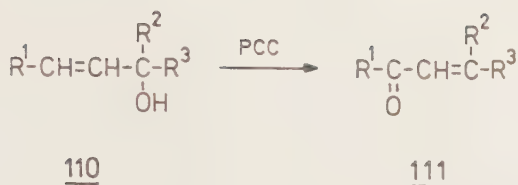
Auch α -Oxo-ketendithioacetale 104, die man aus gesättigten Ketonen (z.B. 103) mit Schwefelkohlenstoff und Alkylhalogeniden erhält, können nach Addition von Grignardverbindungen zu Enonen des Typs 105 solvolysiert werden ⁴⁷⁾.



Nach Trost ⁴⁸⁾ führt der Syntheseweg zur 1,3-Verschiebung von Carbonylgruppen über eine Umlagerung von Allylsulfoxiden (siehe Formelbild).



Ein anderes Verfahren benötigt tertiäre Allylalkohole als Ausgangsverbindungen. Die direkte Oxidation von Verbindungen des Typs 110 mit Pyridinchlorochromat liefert die α,β -ungesättigten Ketone 111 ⁴⁹⁾:



IV.III. Reaktion von α,β -Enondimethylhydrazonen mit Sulfenylchloriden

IV.III.I. Umsetzungen mit o-Nitrophenylsulfenylchlorid

Im Gegensatz zu den α,β -ungesättigten Aldehyddimethylhydrazonen beobachtete ich bei der Reaktion von Cyclohexenondimethylhydrazon (55a) mit o-Nitrophenylsulfenylchlorid in Methylenchlorid in Gegenwart von Triethylamin die für Ketone typische α -Substitution am gesättigten Alkylrest (112). β -Substituierte Produkte konnte ich nicht isolieren. Ein Angriff in 4-Position, der dem Vinylogieprinzip nach auch möglich wäre, konnte aufgrund der Spektren ausgeschlossen werden.

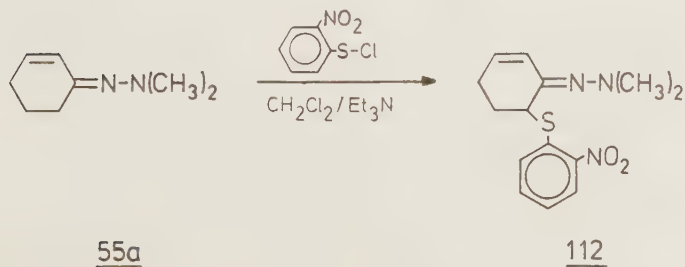


Abbildung 9 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 112. Für die Methylenprotonen findet man ein Multipllett von 2.00 bis 2.67 ppm, das teilweise vom Singulett der Dimethylamino-
gruppe bei 2.50 ppm überlagert wird. Das Methinproton er-
scheint als Triplett bei 4.40 ppm, wobei die Kopplungskon-
stante 4 Hz beträgt. Den olefinischen Protonen kann das Mul-
tipllett bei 6.4 bis 6.9 ppm zugeordnet werden. Bei 7.3 bis
8.3 ppm liegt das Multipllett der aromatischen H-Atome.

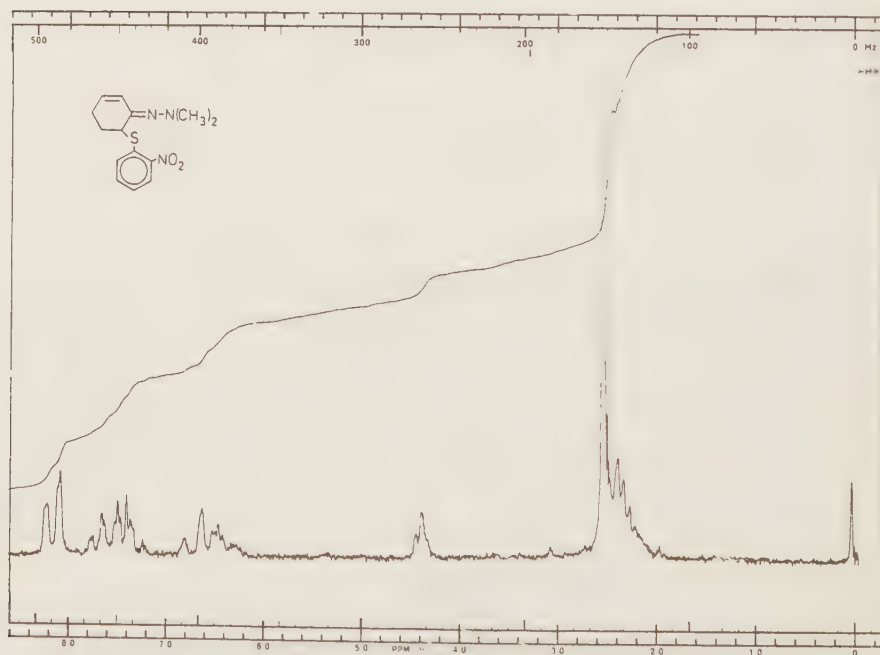
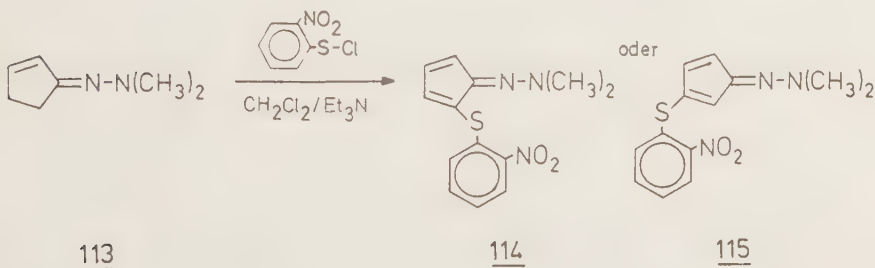


Abbildung 9: ^1H -NMR-Spektrum von 112 in CDCl_3

Das Reaktionsgemisch aus Cyclopentenordimethylhydrazon (113), o-Nitrophenylsulfenylchlorid und Triethylamin in Methylenchlorid zeigte eine auffallende Farbvertiefung. Die olivbraune, kristalline Substanz, die ich aus dem Ansatz isolieren konnte, stellt, wie die Spektren beweisen, ein Derivat des Cyclopentadienons (114 oder 115) dar. Es ist daher anzunehmen, daß ein zweifacher Angriff des Sulfenylchlorids erfolgt, wobei durch Desulfenylierung an einer der beiden Methylengruppen mit Triethylamin die neue Doppelbindung eingeführt wird. Aus den Spektraldaten konnte jedoch keine sichere Aussage über den Reaktionsmechanismus oder die Position des Schwefelsubstituenten gemacht werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum von 114 bzw. 115 ist das Singulett der Dimethylaminogruppe im Vergleich zur Ausgangsverbindung stark ins tiefe Feld verschoben und liegt bei 3.49 ppm. Die olefinischen Protonen ergeben zusammen mit den aromatischen H-Atomen ein Multiplett von 6.4 bis 8.5 ppm.

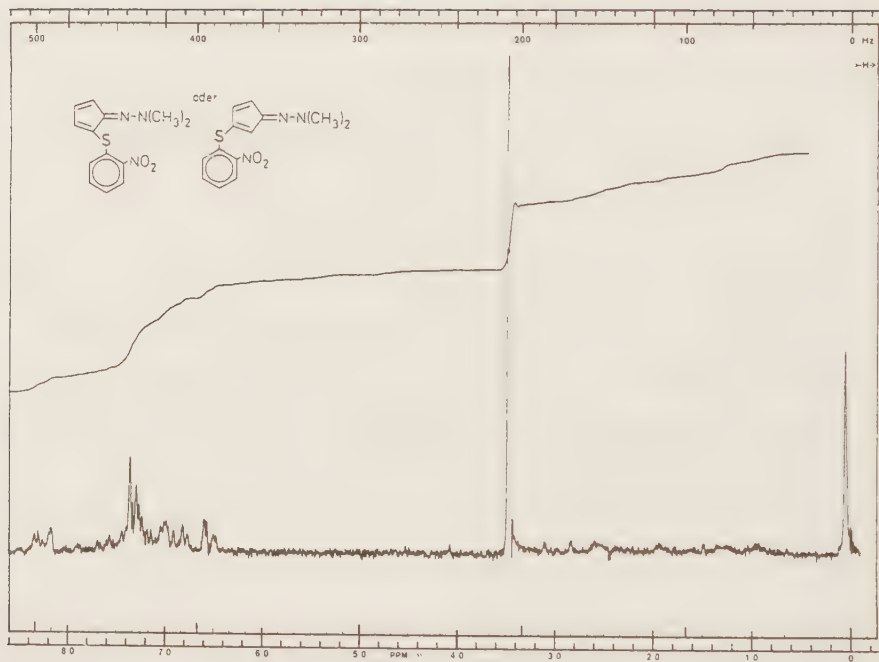
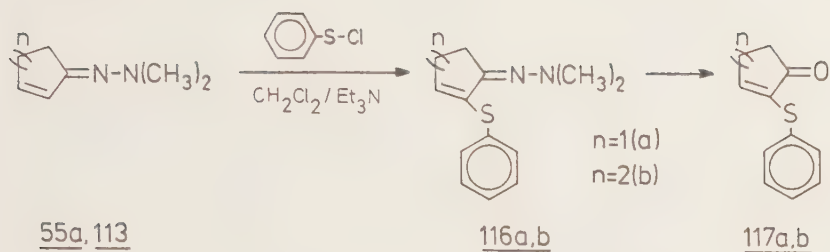


Abbildung 10: ^1H -NMR-Spektrum von 114 oder 115 in CDCl_3

IV.III.II. Umsetzungen mit Benzolsulphenylchlorid

Verwendet man statt o-Nitrophenylsulphenylchlorid das weniger reaktive Benzolsulphenylchlorid, so findet die Substitution von Cyclohexenon- (55a) sowie Cyclopentenondimethylhydrazon (113) am C-Atom 2 statt. Die auf diese Weise gewonnenen 2-Phenylmercapto-3-hydrazono-cycloalkene 116 ergeben nach Säurehydrolyse leicht die α -Keto-thioenolether 117.



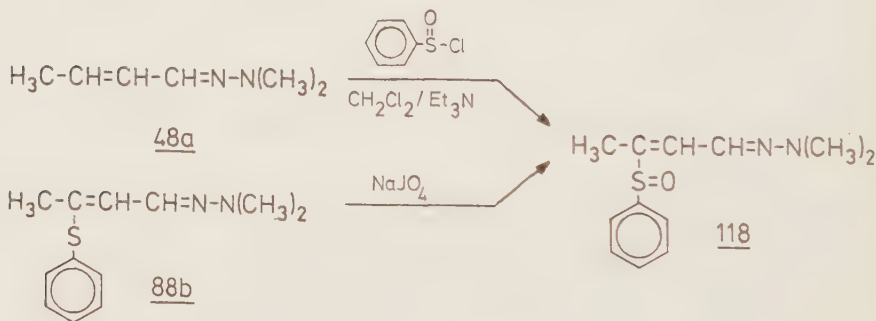
Im Gegensatz zu den Aldehyddimethylhydrazonen kommt in dieser Reaktion die Umpolung nicht zum Ausdruck. Wider Erwarten zeigen die Enondimethylhydrazone eine den ungesättigten Ketonen analoge Reaktivität. So ist aus Cyclopentenon mit überschüssigem Benzolsulfonylchlorid ebenfalls die Verbindung 117a zugänglich ⁵⁰⁾. Vermutlich greift Benzolsulfonylchlorid die Enondimethylhydrazone zuerst in β -Stellung an. Die Reaktion zum α -substituierten Produkt könnte über ein Sulfonium-Ion verlaufen.

Verbindungen des Typs 116 wurden auch schon auf anderem Weg synthetisiert. So gelingt bei α -sulfonylierten Cyclohexanondimethylhydrazonen die Einführung der konjugierten Doppelbindung mit Quecksilberacetat und Aluminiumoxid zu 116b ²⁹⁾. Läßt man Mercaptane in ethanolischer Natronlauge auf Acyloxirane einwirken, so erhält man ebenso 2-Phenylmercapto-3-oxo-alkene ⁵¹⁾.

Die Strukturen von 117a,b sind durch Übereinstimmung der Spektraldaten mit den in der Literatur angegebenen gesichert. Eine weitere von Cyclohexenondimethylhydrazon ausgehende Synthese von 2-Alkylmercapto-3-oxo-cyclohexenen wird im Kapitel IV.IX. beschrieben.

IV.IV. Sulfinylierung α,β -ungesättigter Dimethylhydrazone

Wie die Sulfensäurechloride greift Phenylsulfinylchlorid Crotonaldehyddimethylhydrazon (48a) am C-Atom 3 an. In Gegenwart von Triethylamin entsteht die kristalline Verbindung 118, deren Struktur durch Spektren und Elementaranalyse bestätigt ist. In ebenso guter Ausbeute läßt sich 118 durch Oxidation der sulfenylierten Verbindung 88b mit Natriumperjodat in wäßriger ethanolischer Lösung darstellen.



Im ^1H -NMR-Spektrum ergibt die Methylgruppe ein verbreiteres Singulett bei 1.77 ppm, das Singulett der Dimethylaminogruppe erscheint bei 3.04 ppm. Das Azomethinproton liefert ein Dublett bei 6.90 ppm mit einer Kopplungskonstante von 9 Hz. Das doppelte Quartett bei 7.1 ppm kann dem olefinischen Proton zugeordnet werden. Von 7.5 bis 7.9 ppm liegt das Multiplett der aromatischen H-Atome.

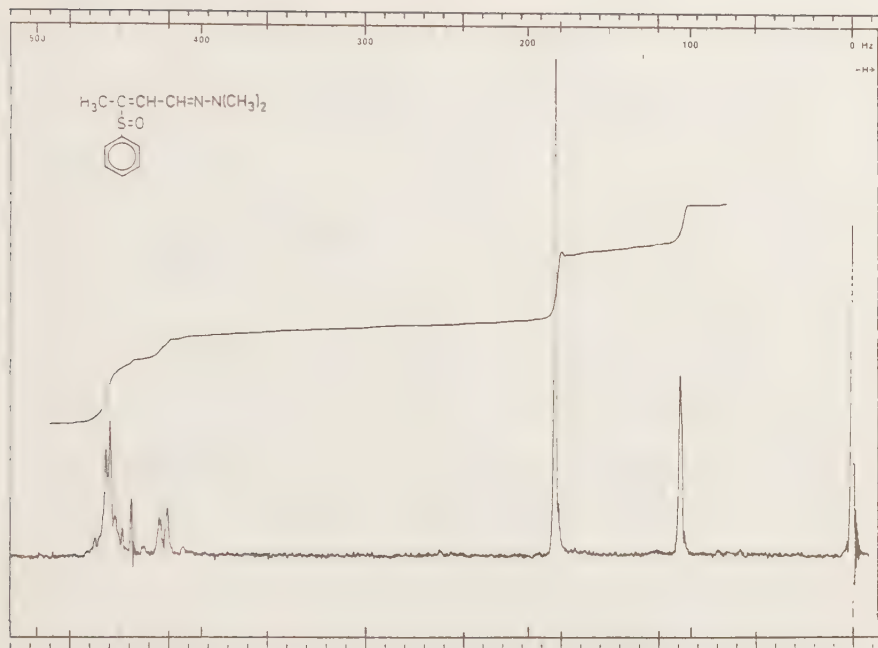
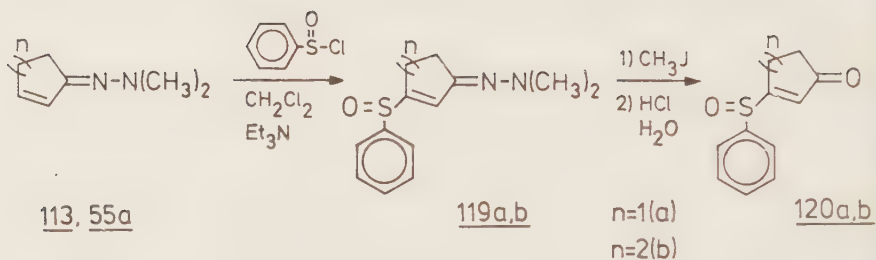


Abbildung 11: ^1H -NMR-Spektrum von 118 in CDCl_3

Im Gegensatz zu Phenylsulphenylchlorid reagiert Phenylsulfinylchlorid mit Cyclopentenon- (113) bzw. Cyclohexenondimethylhydrazon (55a) zum β -Substitutionsprodukt 119a bzw. 119b. Nicht näher untersuchte Nebenreaktionen führen zu größeren Mengen Disulfid. Die Hydrolyse zu 120a,b gelang durch Quaternisierung des endständigen Stickstoffs mit Methyljodid und anschließende Solvolyse mit verdünnter Salzsäure.



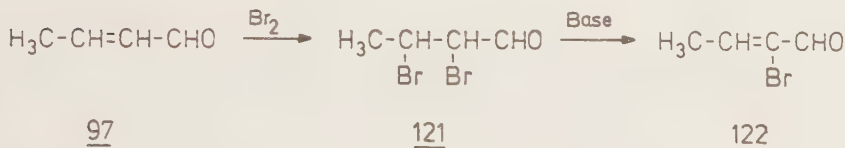
S.Danishefsky setzte die Verbindungen 120a,b als Ausgangsverbindungen für Diels-Alder-Reaktionen ein ⁵²⁾. Die Darstellung der Sulfoxide erfolgte aus den entsprechenden 1,3-Dionen, die sich in die Sulfide umwandeln ⁵³⁾ und anschließend mit Natriumperjodat oxidieren lassen.

Im Unterschied zu diesem Verfahren wird in der von mir aufgezeigten Synthese das Heteroatom erst nachträglich in β -Stellung eingeführt. Außerdem erfolgt die Substitution durch Phenylsulfonylchlorid regioselektiv am C-Atom 3. Bei der Halogenierung und anschließenden Sulfenylierung von 1,3-Dionen dagegen kann in vielen Fällen kein gezielter Angriff an einer der beiden Carbonylgruppen durchgeführt werden.

IV.V. Halogenierung α,β -ungesättigter Aldehyddimethylhydrazone

IV.V.I. Synthese der 3-Halogen-enal-dimethylhydrazone

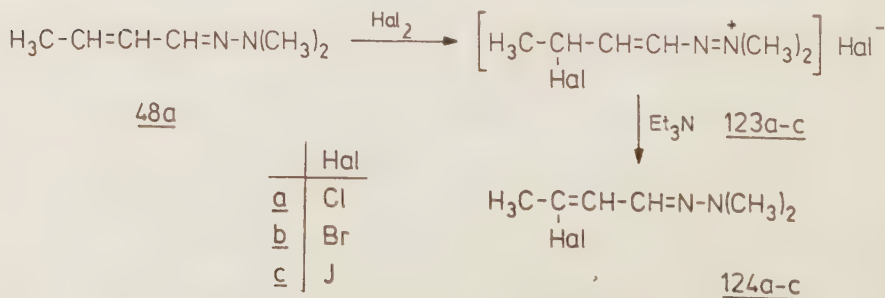
α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen spalten nach Halogenaddition bei Einwirkung von Basen das zur Carbonylgruppe α -ständige H-Atom und das β -ständige Halogen ab und bilden Halogenderivate des Typs 122. So wurde aus Crotonaldehyd (98) 2-Brom-2-butenal (122) dargestellt ⁵⁴).



Dagegen erhielt ich bei der Bromierung von Crotonaldehyddimethylhydrazon in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin bei -20°C das Dimethylhydrazon des 3-Brom-2-butenals (124b) sowie mit Chlor, Jod oder N-Chlorsuccinimid die entsprechenden Halogenderivate 124a,c in 42-60%iger Ausbeute. Gaschromatografisch konnten in dem Reaktionsgemisch keine flüchtigen Nebenprodukte nachgewiesen werden. Versuche zur Optimierung der Ausbeute zeigten die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Während bei -78°C noch Ausgangsmaterial zurückblieb, führte eine Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur zur Zersetzung der halogenierten Produkte. Die gebildeten Öle konnten in einer Kugelrohrdestillationsapparatur im Hoch-

vakuum destilliert werden, waren aber nur bei einer Lagerungstemperatur von -20°C längere Zeit haltbar.

In diesen Reaktionen wird wieder die umpolende Wirkung der Hydrazongruppe deutlich. Oxime ungesättigter Aldehyde bilden in einer vergleichbaren Reaktion mit Jod in Gegenwart von Carbonat dagegen Nitrile ⁵⁵⁾. Als Zwischenprodukt nehme ich kein Bromonium-Ion, sondern ein Diazeniumsalz 123 an, da nach anderen Beobachtungen in unserem Arbeitskreis elektronegative Substituenten in α -Stellung zur Hydrazongruppe leicht austreten ⁴²⁾. Bei der Halogenierung von 48a ohne Basenzusatz konnte ich nach vorsichtigem Abdampfen des Lösungsmittels einen salzartigen Rückstand isolieren, der sich an der Luft schnell zersetzte. In trockenem Methylenchlorid, unter Stickstoff und bei einer Temperatur von -78°C ist das vermutlich entstehende Diazeniumsalz 123 jedoch stabil. Nach Bromierung von 48a in CDCl_3 konnte ich trotzdem kein sauberes ^1H -NMR-Spektrum erhalten. Dies liegt vermutlich daran, daß es sich bei dem salzartigen Rückstand sowohl um ein Gemisch von Substanzen als auch um cis/trans-Isomere von 123 handelt.



Das Vorliegen der halogenierten Verbindungen 124a-c ist durch Spektren und Elementaranalysen abgesichert. Z.B. erhält man im ^1H -NMR-Spektrum von 124b für die Methylgruppe ein Dublett bei 2.37 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz. Das Singulett der Dimethylaminogruppe erscheint bei 2.91 ppm, das doppelte Quartett bei 6.41 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8 und 2 Hz kann dem olefinischen Proton zugeordnet werden. Bei 7.1 ppm findet man das Dublett des Azomethinprotons.

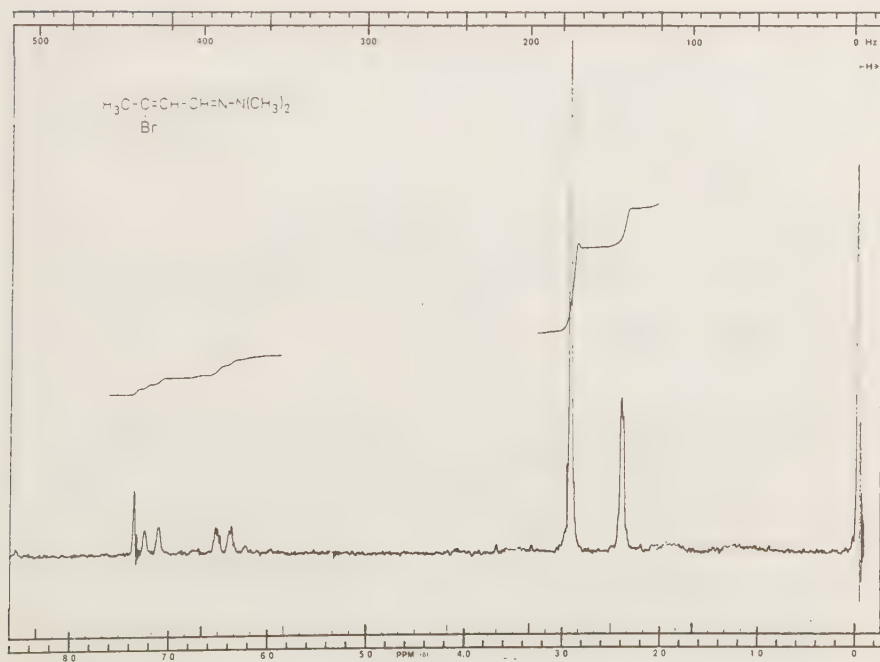
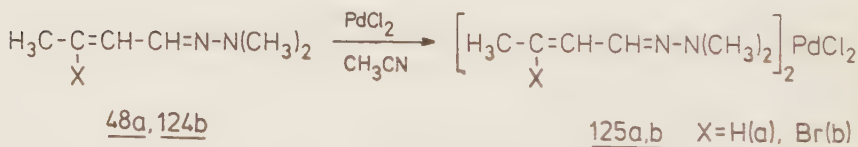


Abbildung 12: ^1H -NMR-Spektrum von 124b in CDCl_3

IV.V.II. Komplexbildung mit Palladiumchlorid

Crotonaldehyddimethylhydrazon (48a) sowie das Bromierungsprodukt 124b ergeben mit Palladiumchlorid stabile, gut kristallisierende Komplexe, die auf ein Palladiumatom jeweils zwei Moleküle Hydrazon enthalten. Im ^1H -NMR-Spektrum von 125a,b findet man die Signale für die Methinprotonen gegenüber denen der Ausgangsverbindungen nach tieferem Feld verschoben. Besonders deutlich ist dieser Effekt für das H an C-3.

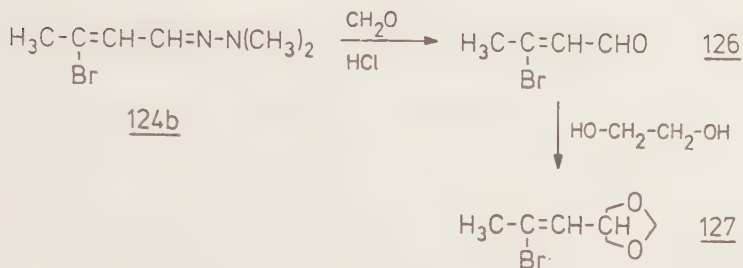


Einige Palladium-Komplexe gesättigter Hydrazone sind in der Literatur beschrieben ⁵⁶⁾. Reaktionen der Palladium-Komplexe 125a,b müssen noch untersucht werden.

IV.V.III. Hydrolyse und 2,3-Eliminierung von 3-Brom-2-butenal-dimethylhydrazon

Durch Spaltung von 124b mit Formaldehyd/Salzsäure und Petrolether im Zweiphasensystem erfaßt man in 48%iger Ausbeute den instabilen Aldehyd 126, der früher aus Aceton und dem Vilsmeier-Reagenz aus Phosphorpentabromid und Dimethylformamid in 10%iger Ausbeute dargestellt wurde ⁵⁷⁾.

Eine Stabilisierung von 126 kann durch Acetalisierung erreicht werden (127).



Mit starken Basen wie n-Butyllithium lässt sich aus 3-Brom-2-butenal-dimethylhydrazon (124b) leicht Bromwasserstoff abspalten und man erhält das Dimethylhydrazon des 2-Butinals (128).



IV.VI. Halogenierung von α,β -ungesättigten Keton- dimethylhydrazonen

Nach Zugabe von Brom zu Cyclohexenondimethylhydrazon in Methylenchlorid bei -30°C konnte ich mit Triethylamin keine Deprotonierung des vermutlich als Zwischenstufe auftre-

Die Struktur von 130 ergibt sich aus den Spektren und der Elementaranalyse. Im ^1H -NMR-Spektrum findet man die Methylenprotonen als Multipllett von 1.80 bis 3.00 ppm, das teilweise vom Singulett der Dimethylaminogruppe bei 2.57 ppm überlagert wird. Das olefinische Proton wird durch ein Tripllett bei 6.63 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2 Hz charakterisiert.

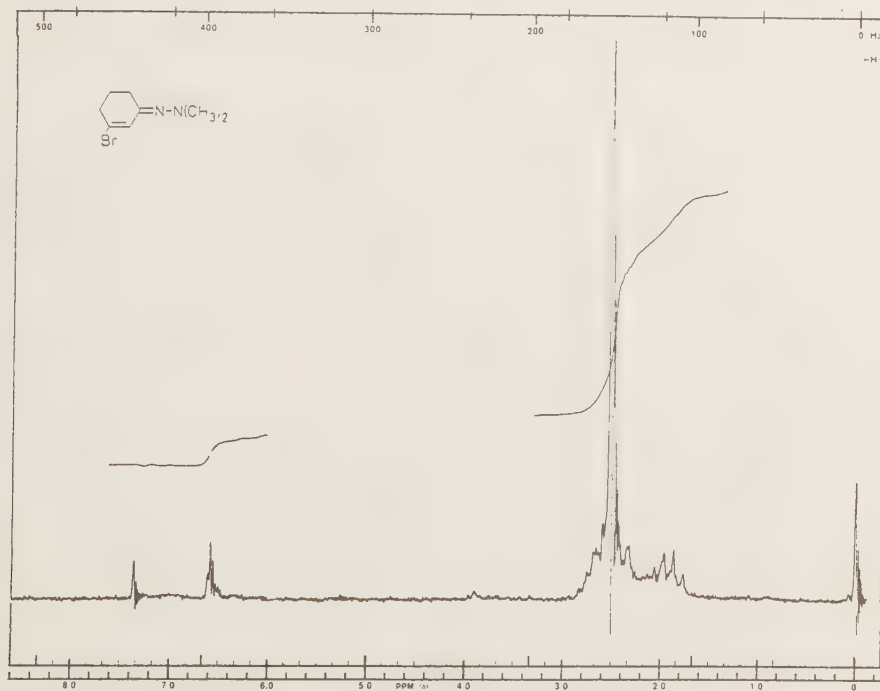
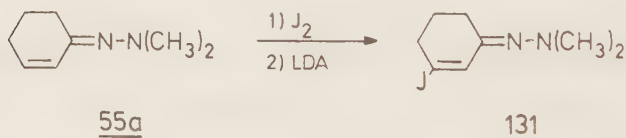


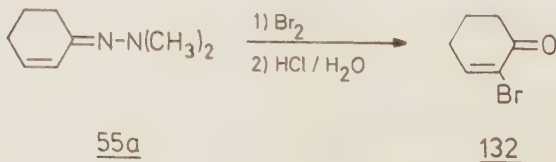
Abbildung 13: ^1H -NMR-Spektrum von 130 in CDCl_3

Die β -Jod-Verbindung 131 erhielt ich unter den gleichen Bedingungen nur in einer Ausbeute von 5%.



Über die Halogenierung von Enondimethylhydrazonen ist die Einführung eines Halogens am C-Atom 3 α, β -ungesättigter Ketone möglich. Ein anderer Weg zur Synthese von β -Halogenenonen geht bereits von 1,3-Dicarbonylverbindungen aus, die mit Triphenylphosphinhalogeniden in Gegenwart von Triethylamin zur Reaktion gebracht werden ⁵⁹⁾. Die Halogenierung erfolgt unspezifisch an einer der beiden Ketogruppen. Auf dem Weg einer Addition von Säurechloriden an Acetylene unter Aluminiumchlorid-Katalyse ist die Synthese von β -Chlorvinylketonen gelungen ⁶⁰⁾.

Hydrolysiert man nach Bromierung von Cyclohexenonondimethylhydrazone (55a) sofort mit wäßriger Salzsäure, so ist 2-Brom-3-oxo-cyclohexen (132) ohne dünnschichtchromatografisch erkennbare Verunreinigungen isolierbar.



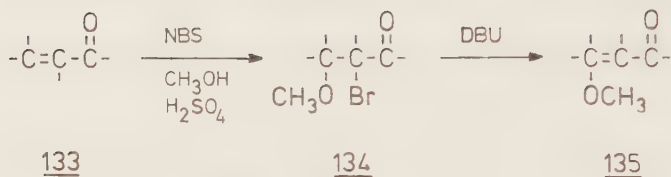
Dieses Ergebnis ist überraschend. Der Reaktionsmechanismus konnte nicht aufgeklärt werden. Möglicherweise liegt neben dem Diazeniumsalz 130 eine geringe Menge Dibromverbindung vor, die dann im Säuren dem Gleichgewicht entzogen wird. Die Reaktion könnte auch über ein Bromonium-Ion verlaufen.

Ausgehend von α,β -Enonen sind α -Bromenone auch durch Addition von Dimethylbromosulfoniumbromid, das in situ durch Bromierung von Dimethylsulfid entsteht, und anschließende Behandlung mit Natriumbicarbonat zugänglich ⁶¹⁾.

IV.VII. Synthese von 2-Methoxy-3-oxo-alkenen

IV.VII.I. Methoxybromierung α,β -ungesättigter Keton- dimethylhydrazone

Versetzt man α,β -ungesättigte Aldehyde oder Ketone 133 mit N-Bromsuccinimid in Methanol unter Schwefelsäure-Katalyse, so addiert sich Brom als Elektrophil in α -, Methanol als Nucleophil in β -Stellung zur Carbonylgruppe. α -Brom- β -methoxy-ketone 134 sind auf diese Weise gut zugänglich, die Ausbeute an entsprechenden Aldehyd-Derivaten ist jedoch gering, da sie unter den Bedingungen schnell in die Acetale umgewandelt werden ⁶²⁾. Dehalogenierung mit DBU führt zu den 1-Methoxy-3-oxo-alkenen 135.



Umgekehrt sollten aus α,β -ungesättigten Dimethylhydrazonen aufgrund der umpolenden Wirkung der Hydrazonogruppe eine Synthese von α -Methoxy- β -brom-carbonylverbindungen möglich sein. Erwartungsgemäß lieferte die Bromierung von Cyclohexenondimethylhydrazon (55a) in Methanol unter Zusatz von Natriumbicarbonat das 1-Methoxy-2-brom-cyclohexanondimethylhydrazon 136, das im Hochvakuum allerdings nicht unzersetzt destilliert werden konnte. Der Strukturbeweis erfolgte über die Elimination von Bromwasserstoff durch Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol. Die Reinigung des gebildeten 2-Methoxy-3-dimethylhydrazono-cyclohexens (139) über Kieselgel bewirkte bereits eine teilweise Spaltung des Hydrazons zur entsprechenden Carbonylverbindung. Auf Aluminiumoxid ist 139 jedoch stabil. Durch eine Destillation im Hochvakuum konnte eine genügende Reinheit erzielt werden. Die Bestätigung der Annahme, daß als Zwischenstufe ein Endiazoniumsalz 129 auftritt, das Methanol als Nucleophil addiert, erfolgte durch Trennung der beiden Reaktionsschritte. Im Anschluß an die Bromierung von Cyclohexenondimethylhydrazon setzte ich eine äquivalente Menge Methanol zu und erhielt nach Zugabe von Natriumbicarbonat ebenfalls die Verbindung 136.

Ebenso reagiert 129 mit Methylat nicht unter Deprotonierung, sondern unter Addition zu 136.

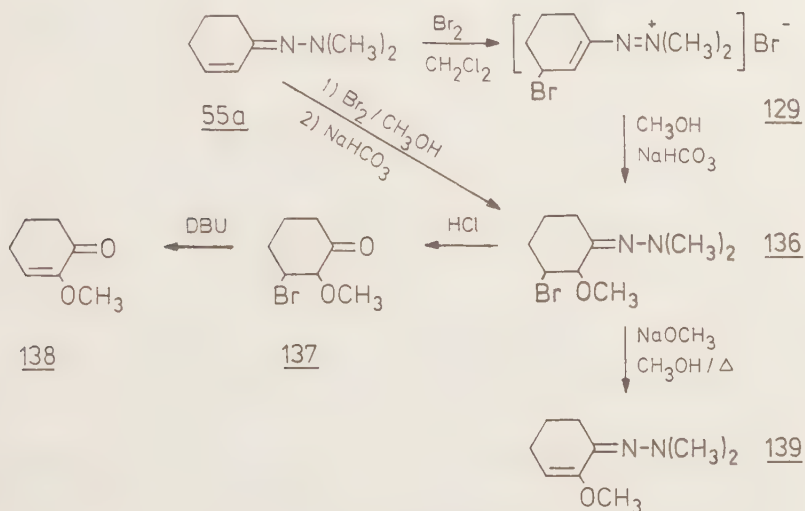


Abbildung 14 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 139. Darin ergeben die Methylenprotonen ein Multiplett von 1.40 bis 2.87 ppm, das Singulett der Dimethylaminogruppe liegt bei 2.57 ppm. Für die Protonen der Methoxygruppe findet man ein Singulett bei 3.63 ppm. Dem olefinischen Proton entspricht das Triplet bei 5.32 ppm mit einer Kopplungskonstante von 6 Hz. Daraus geht eindeutig hervor, daß eine Substitution in α -Stellung eingetreten ist.

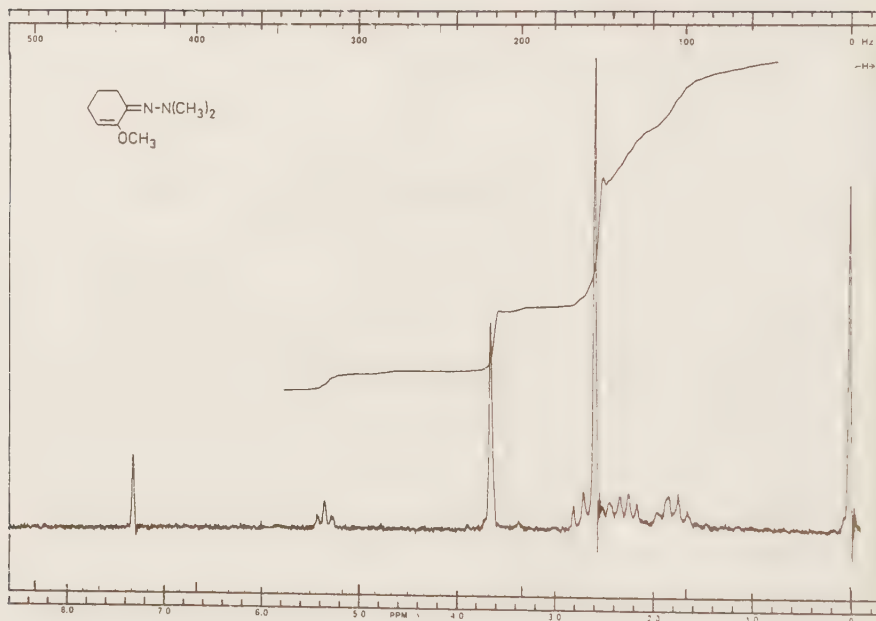
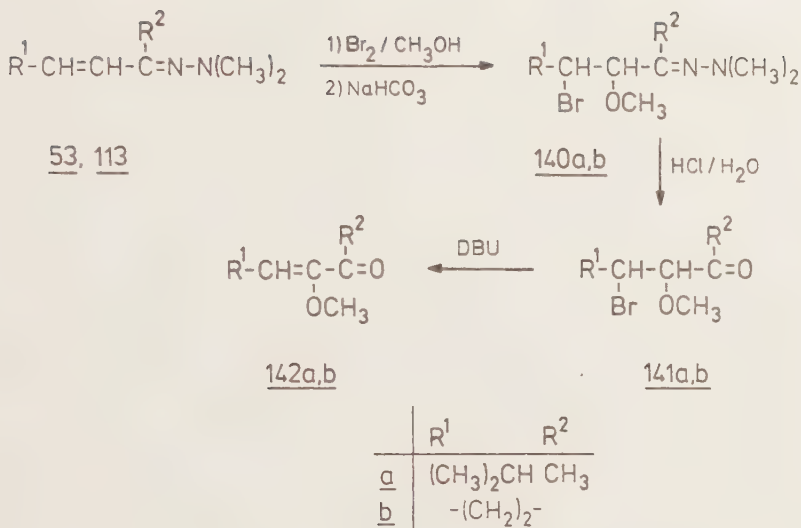


Abbildung 14: ^1H -NMR-Spektrum von 139 in CDCl_3

Hydrolysiert man 136 mit wäßriger Salzsäure (137) und läßt anschließend bei Raumtemperatur DBU einwirken, so entsteht 2-Methoxy-3-oxo-cyclohexen (138) praktisch ohne Verunreinigungen. Die Übertragung der Reaktionsfolge auf die Dimethylhydrazone von 5-Methyl-3-hexen-2-on (53) und Cyclopentenon (113) führte zu den gleichen Ergebnissen (142a,b).

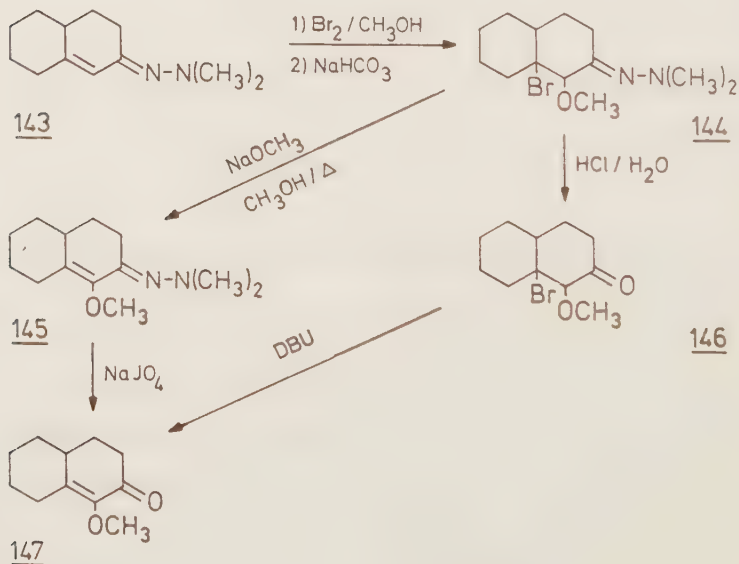


Verbindungen des Typs 142 sind auf anderem Weg durch Alkylierung von 1,2-Diketonen zugänglich ^{63a,b}).

IV.VII.II. Methoxylierung von 3-Oxo-bicyclo-(4.4.0)-decen-(1)

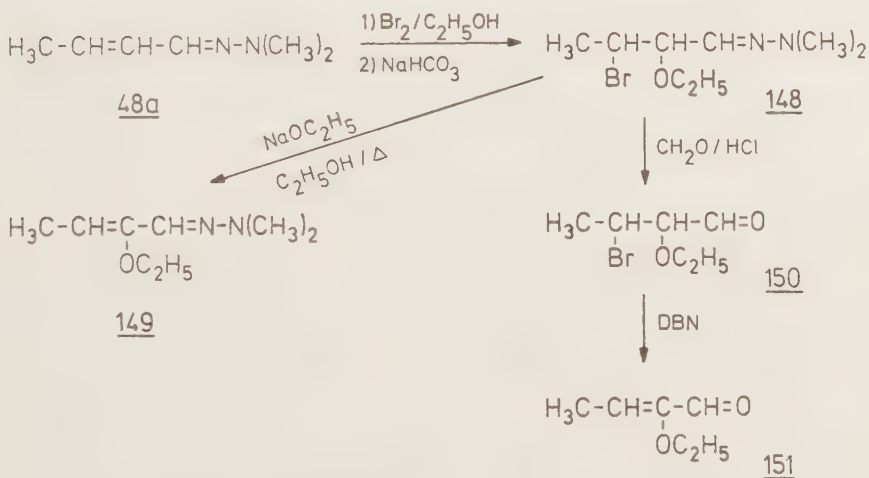
Als Beispiel für α,β-Enone, die in β-Stellung zwei Alkylsubstituenten tragen, diene 3-Oxo-bicyclo-(4.4.0)-decen-(1), das über eine Robinson-Annellierung aus dem Enamin des Cyclohexanons und Methylvinylketon leicht zugänglich ist ^{64a,b}). Das Dimethylhydrazon 143 ergab mit Brom in methanolischer Lösung in Übereinstimmung mit dem im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Reaktionsverlauf die α-Methoxy-β-Brom-Verbindung 144. Die Eliminierung von Bromwasserstoff gelang allerdings auch durch mehrstündiges Erhitzen mit Natrium-

methylat in Methanol nicht vollständig. Im Gegensatz zu den unverzweigten Enonen war es nicht möglich, die Verbindung 146, die mit wäßriger Salzsäure aus 144 entsteht, mit DBU bei Raumtemperatur zu dehalogenieren. Erhitzt man jedoch 144 in Chloroform 24 h mit DBU unter Rückfluß, so isoliert man das ungesättigte Keton 147 in hoher Ausbeute. Als Variante zur Darstellung von 147 war auch die Hydrolyse des methoxylierten Enondimethylhydrazons 145 mit Natriumperjodat in gepuffertem Medium erfolgreich. Auf diesem Weg wurde 147 jedoch nur in mäßiger Ausbeute erhalten.



IV.VII.III. Ethoxybromierung von Crotonaldehyddimethyl-
hydrazon

Läßt man auf Crotonaldehyddimethylhydrazon (48a) in ethan-
olischer Lösung Brom einwirken, so ist nach Zusatz von Na-
triumbicarbonat das Dimethylhydrazon des 3-Brom-2-ethoxy-
butanals (148) isolierbar. Die Folgereaktionen, die parallel
zu den in Kapitel IV.VII.I. beschriebenen durchgeführt wur-
den, sind im nachfolgenden Formelschema wiedergegeben. Hy-
drolyse von 148 und anschließende Abspaltung von Bromwasser-
stoff ergibt 2-Ethoxy-2-butenal (151), das bisher in der
Literatur noch nicht beschrieben ist.

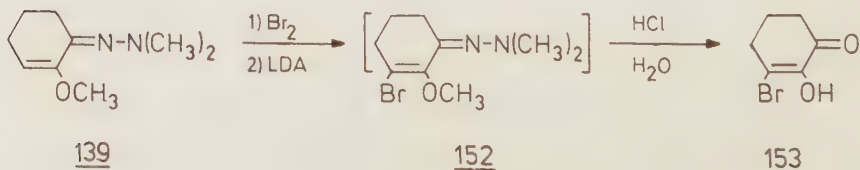


Die Verbindungen 148-151 wurden durch Spektren und Elementaranalysen charakterisiert. Einzelheiten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

IV.VIII. Versuche zur Darstellung von Reduktonen

Synthesen von Aci-Reduktonen zielen fast immer auf die Herstellung der isomeren oder tautomeren 2-Hydroxy-1,3-dioxo-Verbindungen. Bei 1-Hydroxy-2,3-dioxo-Verbindungen schließt sich eine Umlagerung durch Säuren oder (seltener) Alkali an. Geht man von 1,2-Dioxo-Verbindungen aus, so sind Aci-Reduktone über die entsprechenden 3-Halogen-Derivate ^{65a-d)} oder über Ester niedriger Carbonsäuren ⁶⁶⁾ zugänglich.

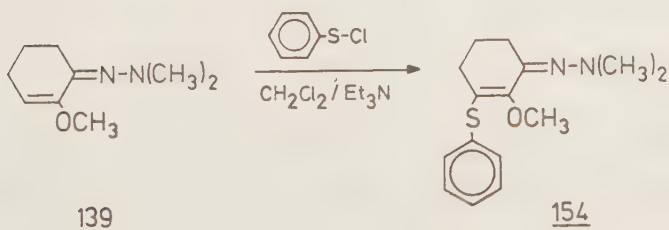
Die Kombination der von mir untersuchten Verfahren zur α -Methoxylierung und β -Bromierung von α,β -ungesättigten Keton-
dimethylhydrazonen sollte sich zur Darstellung von Aci-Reduktonen eignen. Ausgehend von Verbindung 139, deren Synthese bereits im Kapitel IV.VII.I. behandelt wurde, führte die Bromierung in Methylenechlorid und anschließende Deprotonierung mit LDA bei 0°C zur β -Brom-Verbindung 152. Aufgrund der geringen Stabilität konnte 152 nicht rein erhalten werden. Außerdem führte die Isolierung von 152 zu hohen Ausbeute-Verlusten, sodaß die weitere Umsetzung im Eintopfverfahren erfolgen mußte. Durch Zugabe von wäßriger Salzsäure zum Reaktionsgemisch erhielt ich 1-Brom-2-hydroxy-3-oxo-cyclohexen (153).



153 eignet sich auch als Ausgangsverbindung für die Synthese verschiedener Heteroreduktone. Betrachtet man ein Enon als Ausgangsverbindung, so erlaubt diese Methode die stufenweise Einführung einer Hydroxygruppe und einer Heterofunktion in ein α,β -ungesättigtes Keton. Man kann annehmen, daß sich diese Reaktionsfolge auch auf andere ungesättigte Carbonylverbindungen übertragen läßt.

Als Ausgangsprodukte für Aci-Reduktone wurden von G.Hesse auch α -Keto-enolacetate eingesetzt, deren Darstellung aus gesättigten Ketonen mit überschüssigem Chlor und Natriumacetat erfolgt ⁶⁶⁾. Die Bromierung führt zu vinylogenen Säurebromiden der Struktur 153.

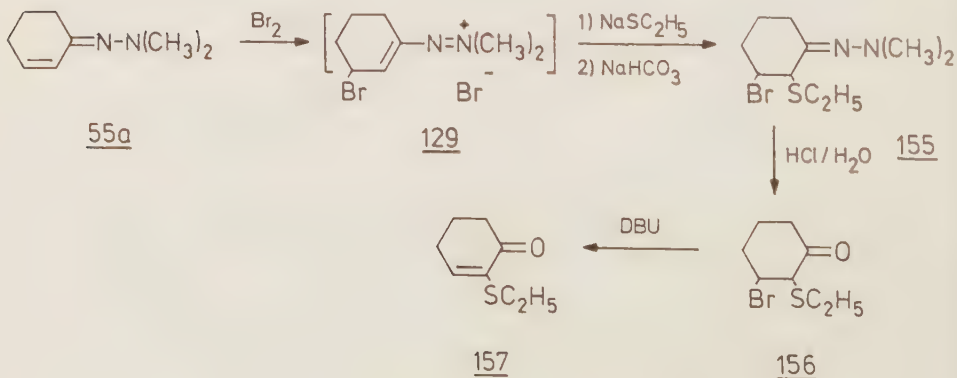
Zu einer stabilen Vorstufe eines Heteroreduktons gelangt man, wenn man 139 mit Phenylsulfenylchlorid in Methylenchlorid unter Zusatz von Triethylamin umgesetzt (154).



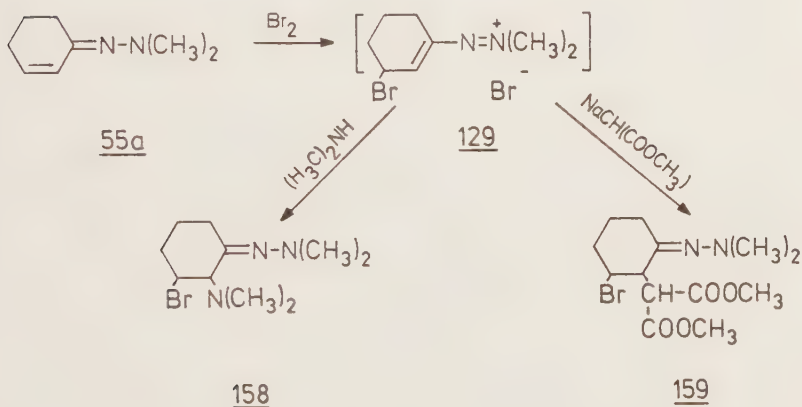
IV.IX. Bromierung und Addition anderer Nucleophiler an
Cyclohexenondimethylhydrazon

In Anlehnung an die Methoxybromierung α,β -ungesättigter Ketone versuchte ich, verschiedene Nucleophile in α -Position zur Ketogruppe einzuführen. Als Ausgangsverbindung diente jeweils das Endiazoniumsalz 129, das, wie schon in Kapitel IV.VI. dargelegt, durch Bromierung von Cyclohexenondimethylhydrazon (55a) in Methylenchlorid erhalten und in Lösung eingesetzt wurde.

Die Umsetzung mit Natrium-ethylmercaptid in Methanol führte nach saurer Hydrolyse und Abspaltung von Bromwasserstoff mit DBU zum 2-Ethylthio-2-cyclohexen-1-on (157). Die in Analogie zur Methoxybromierung angenommenen Zwischenstufen 155 und 156 wurden nicht isoliert. Die Spektraldaten von 157 stimmen mit den in der Literatur ⁶⁷⁾ beschriebenen überein. Auf andere Synthesemöglichkeiten von Verbindungen des Typs 157 wurde im Kapitel IV.III. hingewiesen.



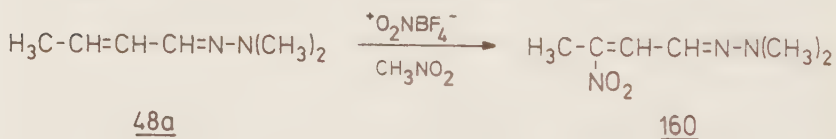
Nucleophile wie Dimethylamin oder das Natriumsalz des Malonesters addierten sich in gleicher Weise an das Diazoniumsalz 129. Die in guter Ausbeute entstandenen Öle zersetzten sich bei der Destillation. Von den Umsetzungsprodukten 158 und 159 liegen daher keine Elementaranalysen vor. Die Verbindungen sind jedoch durch Spektren eindeutig charakterisiert. Versuche zur Dehydrohalogenierung waren bisher nicht erfolgreich, die Reaktionsbedingungen müssen allerdings noch variiert werden.



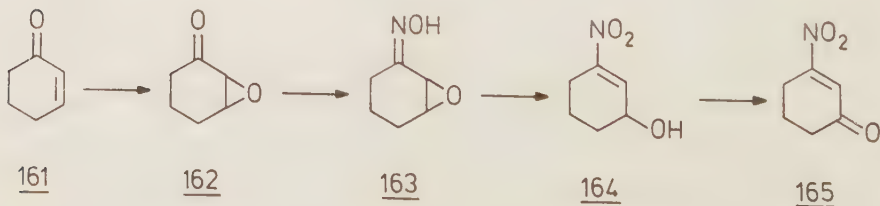
IV.X. Nitrierung von α,β -ungesättigten Dimethylhydrazonen

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Sulfonylierung und Halogenierung von Crotonaldehyddimethylhydrazon (48a) erfolgte auch bei der Umsetzung mit Nitryltetrafluorborat in Nitromethan bei $-78^\circ C$ Substitution am C-Atom 3 zu 160. Die mäßige Ausbeute (38%) ist vermutlich durch die konkur-

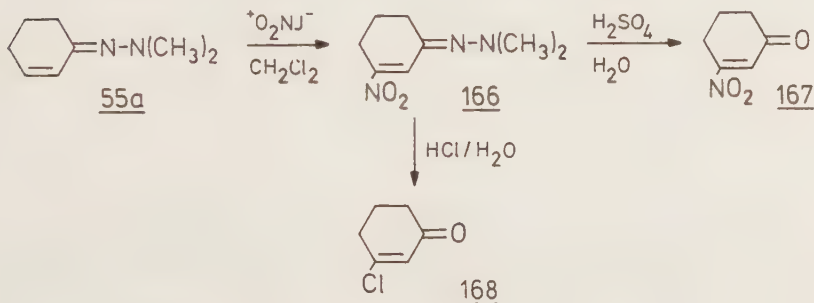
rierende Spaltung des Dimethylhydrazons durch das Nitrierungsreagenz bedingt. 160 läßt sich auch in guter Ausbeute durch Kondensation von Nitroethan mit Glyoxal-monodimethylhydrazon bei Gegenwart von Piperidiniumacetat darstellen ⁶⁸⁾. Ungesättigte Aldehyde mit einer Nitrogruppe in β -Stellung sind meines Wissens bisher unbekannt. Versuche zur Hydrolyse von 160 führten jedoch zu keinem brauchbaren Ergebnis.



Eine praktikable Synthese von β -Nitroenonen ausgehend von Cyclohexenon (161) bzw. -pentenon wurde von E. J. Corey beschrieben ⁶⁹⁾. Die Oxidation des Epoxy-oxims 163 mit Trifluorperessigsäure liefert den Nitroalkohol 164, der mit Pyridinchlorochromat zum 3-Nitro-2-cyclohexenon 165 umgesetzt wird. Als exzellente Dienophile finden diese Nitroolefine in Diels-Alder-Reaktionen Verwendung, wobei eine Umkehrung der Additionsrichtung im Vergleich zu Cyclohexenon eintritt.



Mit Nitryljodid, das in situ aus Silbernitrit und Jod in Methylenchlorid entsteht ⁷⁰⁾, gelang mir die Nitrierung von Cyclohexenondimethylhydrazon (55a) am C-Atom 3. Im Vergleich zu Nitryltetrafluorborat hat Nitryljodid den Vorteil der besseren Löslichkeit, greift aber in gleichem Maße die Hydrazonogruppe an, wodurch sich die Ausbeute verschlechtert. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure findet ein Austausch der Nitrogruppe durch Chlor statt und man erhält 3-Chlorcyclohexenon (168). Versetzt man dagegen 166 mit verdünnter Schwefelsäure, so isoliert man die erwünschte Nitroverbindung 167, deren Spektraldaten mit den von E. J. Corey beschriebenen identisch sind.

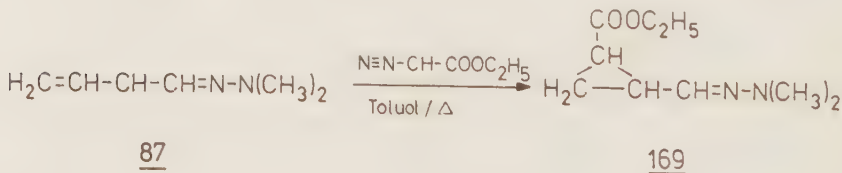


IV.XI. Cycloadditionen mit Acroleindimethylhydrazon

IV.XI.I. Umsetzungen mit Diazoverbindungen

(2+3)-Cycloadditionen von Diazoverbindungen an aktivierte Olefine wurden eingehend untersucht ⁷¹⁾. Die Additionsrichtung ist dabei abhängig von der Art des Substituenten an

der Doppelbindung. So erhält man z.B. aus Acrylsäuremethylester mit Diazomethan Pyrazolin-3-carbonsäure-methylester ⁷²⁾. Diazoessigester reagiert mit ungesättigten Carbonylverbindungen wesentlich schwerer. Bei der Umsetzung von Enaminen mit Diazoessigester addiert sich dagegen der endständige Stickstoff an das β -ständige C-Atom, und man erhält primär 4-Aminopyrazoline ⁷³⁾. Es war fraglich, ob sich ungesättigte Hydrazone bei derartigen Cycloadditionen wie Enamine oder elektronenarme Olefine verhalten würden. Entsprechende Untersuchungen erbrachten jedoch kein eindeutiges Ergebnis. Bei mehrstündigem Stehenlassen von Acroleindimethylhydrazon (87) mit Diazomethan konnte ich keine Reaktion beobachten. 87 ergibt mit Diazoessigester in siedendem Toluol (bei Raumtemperatur praktisch nicht) das Cyclopropan-Derivat 169. Die primäre Additionsrichtung ist aus dem Produkt also nicht mehr erkennbar.

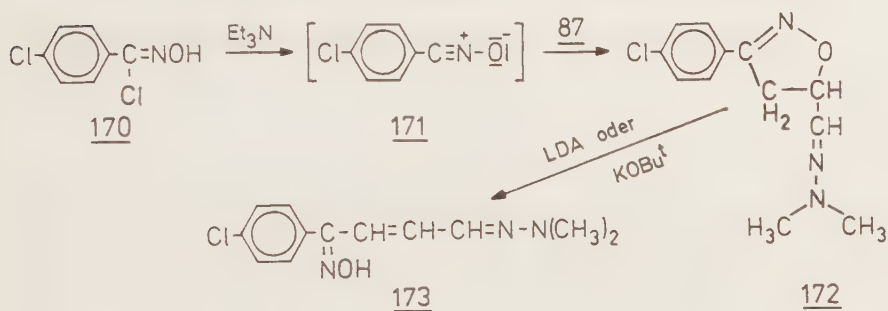


Die Reaktion könnte präparativ nützlich sein, da Acrolein mit Diazoverbindungen nicht einheitlich reagiert.

IV.XI.II. Umsetzungen mit Nitriloxiden

Wie im Kapitel II.IV. beschrieben, reagieren ungesättigte

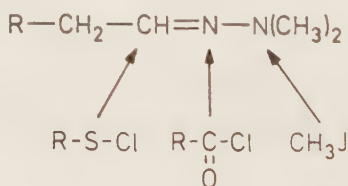
Hydrazone mit Carbonsäurechloriden am Azomethin-Stickstoff. Eine Acylierung am olefinischen C-Atom kann man auf indirektem Wege erreichen, wenn man Hydroxamsäurechloride 170 verwendet und daraus mit Basen Nitriloxide 171 erzeugt ⁷⁴⁾. So addiert 87 p-Chlorbenzonitriloxid 171 zum Isoxazolin 172. Mit Kalium-tert-butylat oder LDA wird die C-O-Bindung gespalten ⁷⁵⁾, und man erhält das Oximinohydraxon 173, Derivat eines ungesättigten 1,4-Ketoaldehyds.



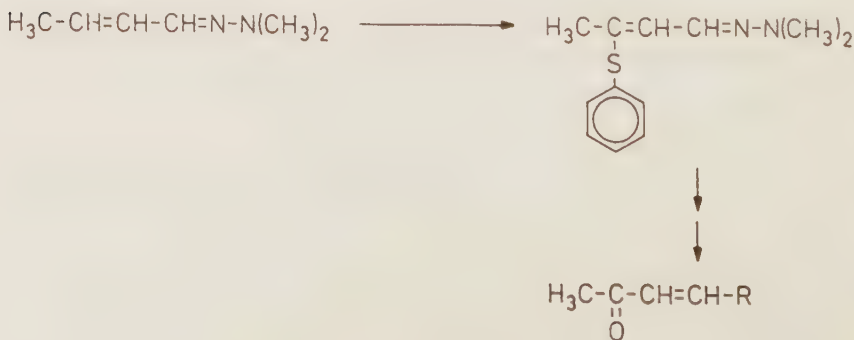
Acrolein selbst gibt mit Nitriloxiden nur Gemische von Produkten. Kürzlich wurde über die Umsetzung eines aliphatischen Nitriloxids mit Acroleindimethylacetal zum entsprechenden Isoxazolin berichtet ⁷⁶⁾. Die Additionsrichtung ist hier die gleiche. Ob das von mir verwendete Dimethylhydrazin als Schutzgruppe Vorteile bietet, müssen weitere Versuche zeigen.

V. Zusammenfassung

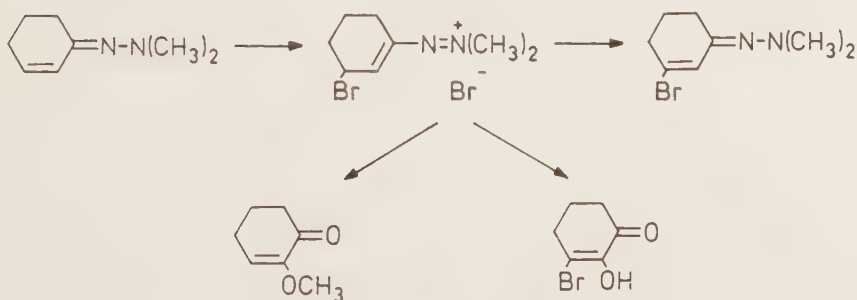
Dimethylhydrazone können an verschiedenen Stellen elektrophil substituiert werden. Der Angriff von Alkylierungsmitteln findet am endständigen Stickstoff statt. Wie Azomethine reagieren Dimethylhydrazone bei der Umsetzung mit Säurechloriden am Imid-Stickstoff zu Enhydraziden. Durch eine Reihe von Untersuchungen wurde auch die Betrachtungsweise bestätigt, daß Dimethylhydrazone umgepolte Carbonylverbindungen darstellen. So werden gesättigte Aldehyddimethylhydrazone von Sulfenylchloriden am C-Atom 1 angegriffen.



Die Reaktion von Crotonaldehyddimethylhydrazon mit Phenylsulfenylchlorid führt zum β -Substitutionsprodukt, das als Ausgangsverbindung für eine alkylierende 1,3-Carbonylverschiebung dient.



Entsprechende 3-substituierte Verbindungen liefern auch die Umsetzungen von ungesättigten Aldehyd- und Ketondimethylhydrazonen mit Sulfinylierungs- und Nitrierungsmitteln. Durch Halogenierung von Dimethylhydrazonen ungesättigter Carbonylverbindungen entstehen intermediär Endiazoniumsalze, die sich sowohl zu den β -Halogenprodukten deprotonieren als auch durch Nucleophile in α -Stellung angreifen lassen. Auf diese Weise sind α -Methoxy- α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen gut zugänglich. Kombiniert man beide Methoden, so ist aus α,β -Enondimethylhydrazonen die Synthese von Reduktonen möglich.



E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeine Angaben

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mikroheiztisch, Fa. Ludwig Hormuth, Heidelberg.

Siedepunkte (unkorrigiert): Mikrodestillation über Glaswolle bei Normaldruck bzw. im Wasserstrahl-Vakuum. Hochvakuum-Kurzwegdestillation im Luftbad gemessen (0.1 - 0.01 Torr). Mikrodestillation im Kugelrohr, Fa. Büchi, GKR-50.

Die Ausbeuten beziehen sich auf die einmal umkristallisierte oder destillierte und getrocknete Substanz.

IR-Spektroskopie

Perkin-Elmer 257 Grating Infrared Spectrophotometer, KBr-Preßling oder Dünnschicht zwischen NaCl-Platten.

¹H-NMR-Spektroskopie

Varian T-60 oder Varian EM 360 A, Anregungsfrequenz 60 MHz, innerer Standard Tetramethylsilan (TMS, $\delta = 0.00$ ppm), Lösungsmittel Deuteriochloroform.

Massenspektrometrie

Varian MAT CH 7, 70 eV, 200°C Ionenquellentemperatur. Es wurden nur die prominenten Zerfallsprodukte angegeben.

CHN-Analysen

CHN Rapid, Fa. Heraeus, Hanau.

Dünnschichtchromatografie

Aluminium-Folien, Kieselgel 60, F(245), Schicht 0.2 mm,
Fa. Merck, Darmstadt.

Aluminium-Folien, Aluminiumoxid 150 F(245), neutral Typ T,
Fa. Merck, Darmstadt.

Präparative Schichtchromatografie

Glasplatten, Kieselgel 60, F(245), Schichtdicke 2 mm,
Fa. Merck, Darmstadt.

Glasplatten, Aluminiumoxid 150, F(245), Schichtdicke 1,5 mm,
Fa. Merck, Darmstadt.

Säulenchromatografie

Kieselgel, Silica Woelm TSC Aktivität III/30 mm nach Brockmann
und Schodder, Fa. Woelm Pharma, Eschwege.

Aluminiumoxid, Alumina Woelm A, Aktivität I, Fa. Woelm
Pharma, Eschwege.

2. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dimethylhydrazone 40a-d, 42, 44a-c, 46, 48a-c, 51, 53, 55a,b, 66, 69, 72, 77, 86, 87, 91, 113, 143

Variante A: Zu 1 Äquivalent Carbonylverbindung werden portionsweise unter Rühren bei 20°C (Ketone) bzw. 0°C (Aldehyde) 1.3 - 1.5 Äquivalente N,N-Dimethylhydrazin gegeben. Ohne zu rühren wird nun 1 d auf 60 - 70°C (Ketone) bzw. 40°C (Aldehyde) erwärmt (Intensivkühler). Das entstehende Reaktionswasser scheidet sich hierbei oft als getrennte Phase ab. Die gebildeten Hydrazone werden durch sorgfältiges Extrahieren mit Ether vom Wasser abgetrennt. Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Einengen liefert die spektroskopisch (NMR, IR) und dünnschichtchromatografisch reinen Dimethylhydrazone in praktisch quantitativer Ausbeute. Die schwach hellgelben Öle können rückstandsfrei über Glaswolle destilliert werden.

Variante B: 1 Äquivalent der Carbonylverbindung wird in Benzol gelöst (70 ml/100 mmol) und mit 1.1 - 1.2 Äquivalenten N,N-Dimethylhydrazin versetzt. Das entstehende Reaktionswasser wird mit Hilfe eines Wasserabscheiders azeotrop entfernt (ca. 15 h Rückfluß). Die Benzolphase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak eingeeengt. Die zurückbleibenden gelben Öle werden durch Destillation gereinigt.

Aceton-dimethylhydrazon (40a)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 92 - 95°C (Lit.⁷⁷).

3-Pentanon-dimethylhydrazon (40b)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 127°C (Lit.⁷⁸).

Cyclopentanon-dimethylhydrazon (40c)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 50°C/8 Torr (Lit.⁷⁹).

Indanon-dimethylhydrazon (40d)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 80°C/0.01 Torr .

¹H-NMR: d = 2.71 (s; 6H, 2 CH₃), 2.90 - 3.13 (m; 4 H, 2 CH₂),
7.2 - 7.5 (m; 4 H, Aromaten-H).

Dimethylaminoaceton-dimethylhydrazon (42)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 90 - 95°C/0.01 Torr (Lit.⁸⁰).

Propanal-dimethylhydrazon (44a)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 112 - 114°C (Lit.⁸¹) .

Phenylacetaldehyd-dimethylhydrazon (44b)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 122°C/15 Torr .

¹H-NMR: d = 2.80 (s; 6 H, 2 CH₃), 3.58 (d, J = 7 Hz; 2 H, CH₂),
6.67 (t, J = 7 Hz; 1 H, CH=N), 7.25 (s; 5 H, Aro-
maten-H).

3-Methyl-butanal-dimethylhydrazon (44c)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 135 - 137°C (Lit.⁷⁸).

Methylglyoxal-bisdimethylhydrazon (46)

Darstellung nach Variante A mit 2.6 - 3.0 Äquivalenten
N,N-Dimethylhydrazin, Schmp. 78°C.

2-Butenal-dimethylhydrazon (48a)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 58 - 63°C/15 Torr (Lit.⁸²).

¹H-NMR: d = 1.82 (d, J = 6 Hz; 3 H, CH₃), 2.83 (s; 6 H,
2 CH₃), 5.85 (dq, J = 16 und 6 Hz; 1 H, CH),
6.33 (dd, breit, J = 16 und 7 Hz; 1 H, CH),
7.10 (d, breit, J = 7 Hz; 1 H, CH=N).

3-Phenyl-2-butenal-dimethylhydrazon (48b)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 90 - 95°C/0.1 Torr
(Lit.⁸³).

Cyclohexylidenacetaldehyd-dimethylhydrazon (48c)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 80°C/0.05 Torr (Lit.⁸⁴).

2-Methyl-propenal-dimethylhydrazon (51)

Darstellung nach Variante A unter Zusatz von 10% Eisessig,
Sdp. 50 - 55°C/15 Torr (Lit.⁸²).

¹H-NMR: d = 1.94 (s, breit; 3 H, CH₃), 2.88 (s; 6 H, 2 CH₃),
5.0 - 5.3 (m; 2 H, CH₂), 7.13 (s, breit; 1 H,
CH=N).

5-Methyl-3-hexen-2-on-dimethylhydrazon (53)

Darstellung nach Variante B, Sdp. 70 - 75°C/15 Torr.

¹H-NMR: δ = 1.05 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1.57 - 1.80 (m; 1 H, CH), 2.07 (s; 3 H, CH₃), 2.53 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.0 - 6.43 (m; 2 H, 2 CH).

2-Cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (55a)

Darstellung nach Variante B, Sdp. 35°C/0.2 Torr (Lit.³).

6-Methyl-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (55b)

Darstellung aus 0.75 ml (5 mmol) 55a mit LDA und 0.31 ml (5 mmol) Methyljodid, Sdp. 75°C/1 Torr (Lit.³).

3-Methyl-propanal-dimethylhydrazon (66)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 125 - 127°C (Lit.⁷⁷).

Cyclohexancarboxaldehyd-dimethylhydrazon (69)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 82 - 83°C/10 Torr (Lit.⁸¹).

Formaldehyd-dimethylhydrazon (72)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 69 - 71°C (Lit.⁸⁵).

2-Butanon-dimethylhydrazon (77)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 105 - 110°C (Lit.⁸⁶).

3-Phenylpropenal-dimethylhydrazon (86)

Darstellung nach Variante A, Sdp. 88°C/0.1 Torr (Lit.⁸⁷).

2-Propenal-dimethylhydrazon (87)

Darstellung nach Variante A unter Zusatz von 10% Eisessig, Sdp. 37°C/15 Torr (Lit.⁸⁸).

¹H-NMR: d = 2.90 (s; 6 H, 2 CH₃), 5.15 - 5.5 (m, 3 breite Linien; 2 H, CH₂), 6.2 - 6.9 (m, 5 breite Linien; 1 H, CH), 7.06 (d, J = 8 Hz; 1 H, CH=N).

4-Penten-1-al-dimethylhydrazon (91)

Darstellung nach Lit.⁸⁹ und Variante A, Sdp. 70 - 75°C/15 Torr.

¹H-NMR: d = 2.13 - 2.46 (m; 4 H, 2 CH₂), 2.73 (s; 6 H, 2 CH₃), 4.87 - 5.0 (m; 1 H, CH), 5.17 (dd, breit, J = 6 und 2 Hz; 2 H, CH₂), 6.73 (t, J = 7 Hz; 1 H, CH=N).

2-Cyclopenten-1-on-dimethylhydrazon (113)

Darstellung nach Variante B. Sdp. 61°C/13 Torr (Lit.²⁷).

3-(N,N-Dimethylhydrazono)-bicyclo-(4.4.0)-decen-(1) (143)

Darstellung nach Variante B, Sdp. 100 - 110°C/0.2 Torr.

¹H-NMR: d = 1.00 - 2.67 (m; 13 H, 6 CH₂, CH), 2.57 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.52 (s, breit; 1 H, CH).

3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Enhydrazide 41a-h, 43a-c, 45a-c, 47 und der Dienhydrazide 49a-c, 54, 56a,b

Methode A: Zur Lösung von 10 mmol Hydrazon in 20 ml absolutem Ether tropft man

a) 785 mg (10 mmol) frisch destilliertes Acetylchlorid bzw. 1.4 g (10 mmol) frisch destilliertes Benzoylchlorid, erhitzt 12 h unter Rückfluß und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der ölige Rückstand wird destilliert bzw. bei 41h und 45b durch PC (Kieselgel, Essigsäure-ethylester/Cyclohexan 6+4) getrennt. 41h: Rf 0.9; 45b: Rf 0.3.

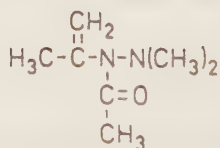
b) eine Lösung von 0.93 g (5 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid in 5 ml absolutem Ether bzw. 0.56 g (5 mmol) frisch destilliertes Chloracetylchlorid, läßt 12 h bei Raumtemperatur stehen und dampft das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus Tetrachlormethan umkristallisiert bzw. destilliert. (Aus den bei a) und b) entstehenden farblosen Hydrazonhydrochlorid-Niederschlägen können die Hydrazone rückgewonnen werden. Man extrahiert die wäßrige Salzlösung nach Zusatz von Natriumbicarbonat mit Ether, trocknet den Extrakt über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein).

Methode B: Abweichend von Methode Aa) bzw. Ab) verwendet man als Lösungsmittel absolutes Dichlormethan, versetzt die Hydrazon-Lösung erst mit 1.01 g (10 mmol) Triethylamin und dann mit jeweils 10 mmol des betreffenden Säurechlorids. Nach dem Einengen i. Vak. nimmt man in 30 ml Ether auf, filtriert nach 1 h und dampft erneut i. Vak. ein. Die Rückstän-

de werden destilliert bzw. aus Tetrachlormethan umkristallisiert.

Methode C: Man verfährt wie unter Methode A b), setzt jedoch 10 mmol des betreffenden Säurechlorids zu. Der Niederschlag wird abgesaugt und in 30 ml 5%iger Natriumbicarbonat-Lösung aufgenommen. Man extrahiert 2 mal mit 30 ml Ether, trocknet den Extrakt über Natriumsulfat, dampft i. Vak. ein und destilliert.

4. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (41a)



Darstellung aus 40a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farbloses Öl, Sdp. 70°C/15 Torr, Ausb. 0.62 g (87%, bezogen auf umgesetztes 40a) nach Methode A a) bzw. 1.03g (72%) nach Methode B a).

IR: 1670, 1650, 1380, 1120 cm⁻¹.

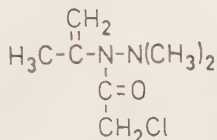
¹H-NMR: δ = 2.00 (s, breit; 3 H, CH₃), 2.18 (s; 3 H, CH₃),
2.68 (s; 6 H, 2 CH₃), 4.86 (s; 1 H, CH), 5.17
(s, breit; 1 H, CH).

MS: m/e = 142 (10%, M⁺), 99 (60%, M⁺ - C₂H₃O).

C₇H₁₄N₂O (142.10) Ber. C 59.17 H 9.93 N 19.71

Gef. C 58.99 H 9.91 N 19.31

5. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-chloracetohydrazid (41b)



Darstellung aus 40a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b).

Farbloses Öl, Sdp. 55 - 60°C/0.2 Torr, Ausb. 0.66 g (75%).

IR: 1720, 1670, 1390, 1240 cm⁻¹.

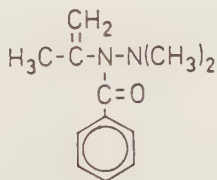
¹H-NMR: d = 2.01 (s, breit; 3 H, CH₃), 2.67 (s; 6 H, 2 CH₃),
4.37 (s; 2 H, CH₂), 4.94 (s; 1 H, CH), 5.28 (s,
breit; 1 H, CH).

MS: m/e = 176 (10%, M⁺), 121 (50%), 99 (100%, M⁺ - C₂H₂ClO).

C₇H₁₃ClN₂O (176.63)

Diese Verbindung kann nicht analysenrein erhalten werden,
da sie sich beim Destillieren zersetzt.

6. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-benzohydrazid (41c)



Darstellung aus 40a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farblose Kristalle, Schmp. 39°C, Ausb. 0.92 g (90%, bezogen
auf umgesetztes 40a) nach Methode A a) bzw. 1.78 g (87%) nach

Methode B a).

IR: 1650, 1660, 1440, 1320 cm^{-1} .

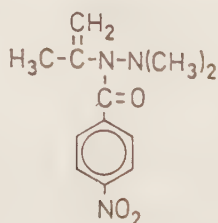
$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.04 (s, breit; 3 H, CH_3), 2.85 (s; 6 H, 2 CH_3),
4.49 (s; 1 H, CH), 4.80 (s, breit; 1 H, CH),
7.2 - 7.6 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 204 (10%, M^+), 160 (10%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 99 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$), 105 (80%, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (204.36) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.70

Gef. C 70.48 H 7.81 N 13.84

7. N-Isopropenyl-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (4ld)



Darstellung aus 40a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 73°C , Ausb. 1.17 g (95%, bezogen auf umgesetztes 40a) nach Methode A b) bzw. 2.28 g (92%) nach Methode B b).

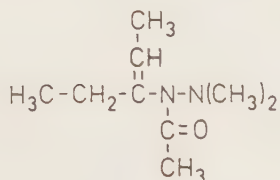
IR: 1650, 1660, 1600, 1520, 1360, 1350 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.08 (s, breit; 3 H, CH_3), 2.78 (s; 6 H, 2 CH_3),
4.66 (s; 1 H, CH), 5.00 (s, breit; 1 H, CH), 7.69
und 8.24 (2 d, breit, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 247 (10%, M^+), 99 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3$), 150 (10%,
 $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2$).

$C_{12}H_{15}N_3O$ (247.27) Ber. C 58.29 H 6.11 N 16.99
Gef. C 57.99 H 6.12 N 17.03

8. N-(3-Pentenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (41e)



Darstellung aus 40b nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farbloses Öl, Sdp. 82°C/15 Torr, Ausb. 0.61 g (72%, bezogen auf umgesetztes 40b) nach Methode A a) bzw. 1.18 g (69%) nach Methode B a).

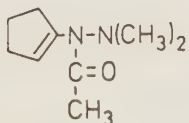
IR: 1650, 1670, 1440, 1370, 1320 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 1.50 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 1.73 (d, breit, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.15 (q, J = 7 Hz; 2 H, CH_2), 2.86 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.19 (q, breit, J = 7 Hz; 1 H, CH).

MS: m/e = 170 (15%, M^+), 127 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$), 123 (80%).

$C_9H_{18}N_2O$ (170.25) Ber. C 63.49 H 10.66 N 16.45
Gef. C 63.50 H 11.07 N 15.98

9. N-(1-Cyclopentenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (41f)



Darstellung aus 40c nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farbloses Öl, Sdp. 105 - 115°C/15 Torr, Ausb. 1.05 g (79%, bezogen auf umgesetztes 40c) nach Methode A a) bzw. 1.85 g (70%) nach Methode B a).

IR: 1670, 1420, 1380, 1160 cm^{-1} .

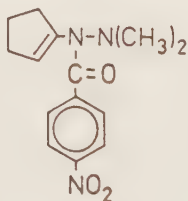
$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.16 (s; 3 H, CH_3), 1.80 - 2.50 (m; 6 H, 3 CH_2),
2.61 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.59 (s, breit; 1 H, CH).

MS: m/e = 168 (10%, M^+), 125 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (168.23) Ber. C 64.26 H 9.59 N 16.65

Gef. C 64.26 H 9.24 N 16.67

10. N-(1-Cyclopentenyl)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid
(41g)



Darstellung aus 40c nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) bzw. B b).

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 88°C, Ausb. 1.35 g (98%, bezogen auf umgesetztes 40c) nach Methode A b) bzw. 2.62 g (95%) nach Methode B b).

IR: 1640, 1600, 1520, 1400, 1340 cm^{-1} .

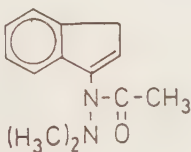
$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.60 - 2.60 (m; 6 H, 3 CH_2), 2.67 (s; 6 H, 2 CH_3),
5.57 (s, breit; 1 H, CH), 7.67 und 8.26 (2 d,

$J = 9 \text{ Hz}; 4 \text{ H, Aromaten-H}).$

MS: $m/e = 275$ (25%, M^+), 150 (25%, $M^+ - C_7H_{13}N_2$), 125 (100%, $M^+ - C_7H_4NO_3$).

$C_{14}H_{17}N_3O_3$ (275.31) Ber. C 61.08 H 6.22 N 15.26
Gef. C 61.19 H 6.10 N 15.26

11. N-(1-Indenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (41h)



Darstellung aus 40d nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farblose Kristalle, Schmp. 80°C , Ausb. 0.88 g (81%, bezogen auf umgesetztes 40d) nach Methode A a) bzw. 1.77 g (82%) nach Methode B a).

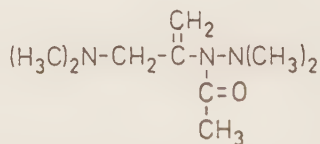
IR: 1650, 1380, 1150 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.41$ (s; 3 H, CH_3), 2.68 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.65 (d, $J = 2 \text{ Hz}$; 2 H, CH_2), 6.48 (t, $J = 2 \text{ Hz}$; 1 H, CH), $7.1 - 7.7$ (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: $m/e = 216$ (30%, M^+), 173 (100%, $M^+ - C_2H_3O$), 115 (60%, $M^+ - C_9H_7$).

$C_{13}H_{16}N_2O$ (216.28) Ber. C 72.19 H 7.46 N 12.95
Gef. C 71.99 H 7.42 N 12.81

12. N-(3-Dimethylamino-2-propenyl)-N',N'-dimethyl-aceto-
hydrazid (43a)



Darstellung aus 42 nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode C.

Farbloses Öl, Sdp. 45°C/0.1 Torr, Ausb. 1.33 g (72%).

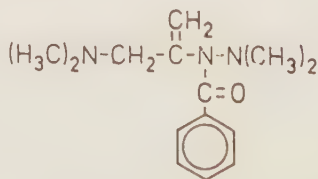
IR: 1670, 1440, 1360, 1320 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.12 (s; 3 H, CH₃), 2.33 (s; 6 H, 2 CH₃), 2.73 (s; 6 H, 2 CH₃), 3.00 (s, breit; 2 H, CH₂), 5.01 (s; 1 H, CH), 5.41 (s, breit; 1 H, CH).

MS: m/e = 185 (10%, M⁺), 142 (20%, M⁺ - C₂H₃O), 141 (60%, M⁺ - C₂H₆N), 97 (90%, M⁺ - C₄H₁₂N₂), 58 (100%, M⁺ - C₇H₁₃NO).

C ₉ H ₁₉ N ₃ O (185.26)	Ber.	C 58.35	H 10.34	N 22.68
	Gef.	C 58.08	H 10.41	N 22.77

13. N-(3-Dimethylamino-2-propenyl)-N',N'-dimethyl-benzo-
hydrazid (43b)



Darstellung aus 42 nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode C.

Farbloses Öl, Sdp. 85 - 95°C/0.1 Torr, Ausb. 1.85 g (75%).

IR: 1650, 1450, 1330 cm^{-1} .

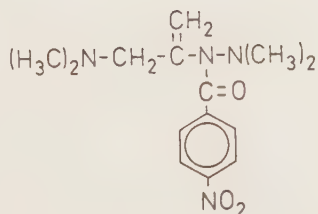
$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.35 (s; 6 H, 2 CH_3), 2.89 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.08 (s, breit; 2 H, CH_2), 4.68 (s; 1 H, CH), 5.06 (s, breit; 1 H, CH), 7.2 - 7.7 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 247 (10%, M^+), 203 (60%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 159 (90%, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$), 142 (20%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$), 58 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}$ (247.34) Ber. C 67.98 H 8.56 N 16.99

Gef. C 67.51 H 8.39 N 16.61

14. N-(3-Dimethylamino-2-propenyl)-N',N'-dimethyl-4-nitro-benzohydrazid (43c)



Darstellung aus 42 nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode C.

Hellgelbes Öl, Sdp. 140°C/0.1 Torr, Ausb. 2.34 g (80%).

IR: 1615, 1620, 1500, 1320 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.31 (s; 6 H, 2 CH_3), 2.83 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.07 (s, breit; 2 H, CH_2), 4.70 (s; 1 H, CH), 5.13 (s, breit; 1 H, CH), 7.73 und 8.22 (2 d, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

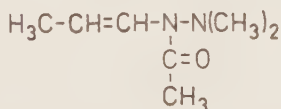
MS: m/e = 292 (10%, M^+), 248 (90%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 150 (40%, $\text{M}^+ -$

$C_7H_{16}N_3$), 58 (100%, M^+ - $C_{12}H_{14}N_2O_2$).

$C_{14}H_{20}N_4O_3$ (292.34) Ber. C 57.52 H 6.90 N 19.17

Gef. C 57.58 H 6.70 N 18.79

15. N-(1-Propenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (45a)



Darstellung aus 44a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farbloses Öl, Sdp. $76^\circ C/15$ Torr, Ausb. 0.61 g (86%, bezogen auf umgesetztes 44a) nach Methode A a) bzw. 1.02 g (72%) nach Methode B a).

IR: 1680, 1660, 1440, 1390, 1370 cm^{-1} .

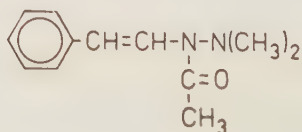
1H -NMR: d = 1.80 (dd, J = 6 und 2 Hz; 3 H, CH_3), 2.23 (s; 3 H, CH_3), 2.79 (s; 6 H, 2 CH_3) 5.61 (dq, J = 14 und 6 Hz; 1 H, CH), 6.51 (dq, J = 14 und 2 Hz; 1 H, CH).

MS: m/e = 142 (10%, M^+), 99 (100%, M^+ - C_2H_3O).

$C_7H_{14}N_2O$ (142.20) Ber. C 59.13 H 9.92 N 19.70

Gef. C 59.08 H 10.09 N 19.21

16. N-Styryl-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (45b)



Darstellung aus 44b nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farbloses Öl, Sdp. 90 - 95°C/0.1 Torr, Ausb. 0.80 g (78%, bezogen auf umgesetztes 44b) nach Methode A a) bzw. 1.51 g (74%) nach Methode B a).

IR: 1680, 1650, 1450, 1370 cm^{-1} .

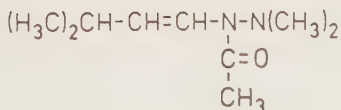
^1H -NMR: δ = 2.27 (s; 3 H, CH_3), 2.95 (s; 6 H, 2 CH_3), 7.2 - 7.5 (m; 7 H, 2 CH, 5 Aromaten-H).

MS: m/e = 204 (20%, M^+), 161 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (204.27) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.70

Gef. C 70.55 H 7.91 N 13.72

17. N-(3-Methyl-1-butenyl)-N',N'-dimethyl-acetohydrazid (45c)



Darstellung aus 44c nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A a) oder B a).

Farbloses Öl, Sdp. 86°C/15 Torr, Ausbeute 0.68 g (80%, bezogen auf umgesetztes 44c) nach Methode A a) bzw. 1.32 g (78%) nach Methode B a).

IR: 1670, 1650 cm^{-1} .

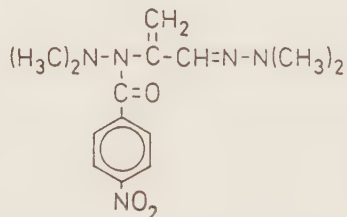
^1H -NMR: δ = 1.10 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH_3), 2.18 (s; 3 H, CH_3), 2.20 - 2.80 (m; 1 H, CH), 2.70 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.43 (dd, J = 16 und 7 Hz; 1 H, CH), 6.67 (d, J = 16 Hz; 1 H, CH).

MS: m/e = 169 (10%, M^+), 126 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$).

$C_9H_{17}N_2O$ (169.25) Ber. C 63.87 H 10.25 N 16.55

Gef. C 63.56 H 10.18 N 16.67

18. N-(2-Propenal-N'',N''-dimethylhydrazono)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (47)



Darstellung aus 46 nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Gelbe Kristalle, Schmp. 121°C , Ausb. 1.19 g (78%, bezogen auf umgesetztes 46) nach Methode A b) bzw. 2.29 g (75%) nach Methode B b).

IR: 1650, 1520, 1400, 1320, 1040 cm^{-1} .

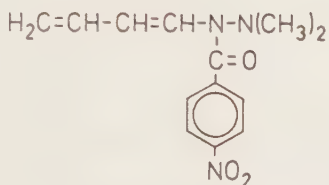
$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.78 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.00 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.19 (s; 1 H, CH), 5.40 (s; 1 H, CH), 6.86 (s; 1 H, CH), 7.8 und 8.3 (2 d, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 305 (40%, M^+), 261 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 155 (60%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3$), 150 (90%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4$).

$C_{14}H_{19}N_5O_3$ (305.34) Ber. C 55.07 H 6.27 N 22.93

Gef. C 54.97 H 6.11 N 22.73

19. N-(1,3-Butadienyl)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid
(49a)



Darstellung aus 48a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 106°C, Ausb. 1.02 g (78%, bezogen auf umgesetztes 48a) nach Methode A a) bzw. 1.94 g (75%) nach Methode B b).

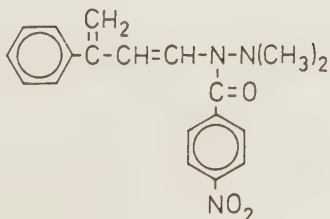
IR: 1650, 1630, 1500, 1410, 1330 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.89 (s; 6 H, 2 CH₃), 5.0 - 5.5 (m; 2 H, CH₂),
6.0 - 6.6 (m; 3 H, 3 CH), 7.72 und 8.40 (2 d,
breit, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 261 (25%, M⁺), 150 (50%, M⁺ - C₆H₁₁N₂), 111 (100%,
M⁺ - C₇H₄NO₃).

C₁₂H₁₅N₃O₃ (261.30) Ber. C 59.76 H 5.79 N 16.08
Gef. C 59.58 H 5.74 N 16.09

20. N-(3-Phenyl-1,3-butadienyl)-N',N'-dimethyl-4-nitro-
benzohydrazid (49b)



Darstellung aus 48b nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 159°C , Ausb. 1.31 g (78%, bezogen auf umgesetztes 48b) nach Methode A b) bzw. 2.53 g (75%) nach Methode B b).

IR: 1640, 1500, 1320, 1240, 1080 cm^{-1} .

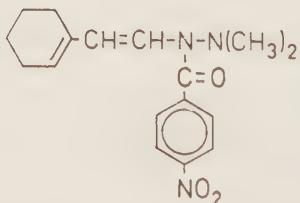
$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.87 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.27 und 5.34 (2 d, J = 2 Hz; 2 H, CH_2), 6.48 – 6.72 (m; 2 H, 2 CH), 7.33 (mc; 5 H, Aromaten-H), 7.64 und 8.32 (2 d, breit, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 337 (30%, M^+), 187 (75%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (337.38) Ber. C 67.64 H 5.68 N 12.45

Gef. C 67.42 H 5.61 N 12.33

21. N-(2-(1'-Cyclohexenyl)-1-ethenyl)-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (49c)



Darstellung aus 48c nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 134°C , Ausb. 1.26 g (80%, bezogen auf umgesetztes 48c) nach Methode A b) bzw. 2.39 g (76%) nach Methode B b).

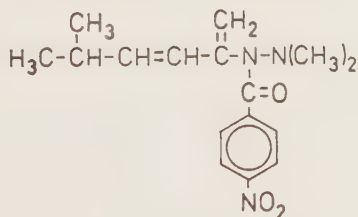
IR: 1640, 1500, 1360, 1320, 1300 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 1.66 (mc; 4 H, 2 CH_2), 2.10 (mc; 4 H, 2 CH_2),
2.80 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.80 (mc; 1 H, CH), 6.41
(mc; 2 H, 2 CH), 7.63 und 8.24 (2 d, J = 9 Hz;
4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 315 (60%, M^+), 165 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3$), 150 (50%,
 $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ (315.38) Ber. C 64.75 H 6.71 N 13.32
Gef. C 64.53 H 6.68 N 13.28

22. N-((5-Methyl)-2-(1,3-hexadienyl))-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (54)



Darstellung aus 53 nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Hellgelbe Kristalle, Schmp. 72 $^{\circ}\text{C}$, Ausb. 1.24 g (82%, bezogen auf umgesetztes 53) nach Methode A b) bzw. 2.40 g (79%) nach Methode B b).

IR: 1660, 1600, 1540 cm^{-1} .

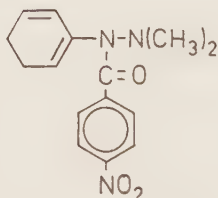
$^1\text{H-NMR}$: d = 0.99 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH_3), 2.00 - 3.00 (m;
7 H, CH, 2 CH_3), 4.85 und 5.27 (2 mc; je 1 H,
 CH_2), 5.7 - 6.3 (m; 2 H, 2 CH), 7.70 und 8.20
(2 d, breit, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS: $m/e = 303$ (20%, M^+), 153 (100%, $M^+ - C_7H_4NO_3$).

$C_{16}H_{21}N_3O_3$ (303.36) Ber. C 63.35 H 6.98 N 13.85

Gef. C 63.27 H 6.95 N 13.96

23. N-(2-(1,3-Cyclohexadienyl))-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (56a)



Darstellung aus 55a nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Gelbe Kristalle, Schmp. $69^{\circ}C$, Ausb. 1.09 g (76%, bezogen auf umgesetztes 55a) nach Methode A b) bzw. 2.10 g (73%) nach Methode B b).

IR: 1660, 1600, 1540, 1400, 1340 cm^{-1} .

1H -NMR: $\delta = 2.20$ (m; 4 H, 2 CH_2), 2.77 (s, breit; 6 H, 2 CH_3),

5.2-6.1 (m; 3 H, 3 CH), 7.72 und 8.28 (2 d,

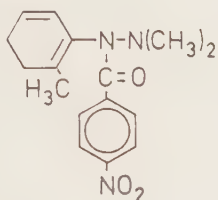
$J = 9\text{ Hz}$; 4 H, Aromaten-H).

MS: $m/e = 287$ (10%, M^+), 137 (100%, $M^+ - C_7H_4NO_3$).

$C_{15}H_{17}N_3O_3$ (287.32) Ber. C 62.70 H 5.96 N 14.62

Gef. C 62.50 H 5.95 N 14.30

24. N-(1-Methyl-2-(1,3-cyclohexadienyl))-N',N'-dimethyl-4-nitrobenzohydrazid (56b)



Darstellung aus 55b nach der allgemeinen Vorschrift 3, Methode A b) oder B b).

Gelbe Kristalle, Schmp. 74°C , Ausb. 1.18 g (78%, bezogen auf umgesetztes 55b) nach Methode A b) bzw. 2.23 g (74%) nach Methode B b).

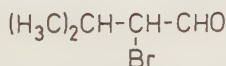
IR: 1660, 1600, 1540, 1400, 1340 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.83 - 3.00 (m; 4 H, 2 CH_2), 2.17 (mc; 3 H, CH_3),
2.73 (mc; 6 H, 2 CH_3), 5.0 - 6.0 (m; 2 H, 2 CH),
7.58 und 8.17 (2 d, J = 9 Hz; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 301 (10%, M^+), 151 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_3$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$ (301.95)	Ber.	C 63.77	H 6.36	N 13.94
	Gef.	C 63.62	H 6.37	N 13.73

25. 2-Brom-3-methyl-butan-1-al (60)



Die Lösung von 1.69 g (10 mmol) 45c wird in 20 ml Methylenchlorid bei 0°C mit 1.60 g (10 mmol) Brom versetzt und

sofort mit 10 ml 5%iger wäßriger Salzsäure hydrolysiert. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mit gesättigter wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung, trocknet über Calciumchlorid und dampft i. Vak. ein.

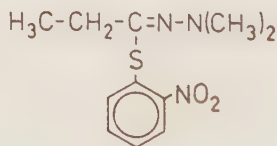
Farbloses Öl. Sdp. 85°C/100 Torr, Ausb. 0.57 g (70%).

Die Spektren stimmen mit den in Lit.⁹⁰⁾ angegebenen überein.

26. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der C-1-sulfenylierten Aldehyd-dimethylhydrazone 64a-c, 71, 92

Eine Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Aldehyd-hydrazons in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von 0.95 g (5.0 mmol) 2-Nitrophenylsulfenylchlorid in 10 ml Methylenchlorid. Anschließend werden 0.51 g (5.0 mmol) wasserfreies Triethylamin zugegeben. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft.

27. 1-(2-Nitrophenylthio)propanal-dimethylhydrazon (64a)



Aus 0.50 g 44a nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbene Kristalle aus Petrolether, Schmp. 50°C, Ausb. 0.91 g (72%).

IR: 1590, 1520, 1450, 1340, 1300 cm^{-1} .

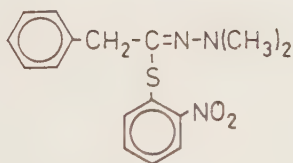
$^1\text{H-NMR}$: d = 1.07 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.22 (q, J = 7 Hz; 2 H, CH_2), 2.62 (s; 6 H, 2 CH_3), 7.4 - 8.2 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 253 (50%, M^+), 99 (100%, M^+ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$)

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (253.32) Ber. C 52.16 H 5.97 N 16.59

Gef. C 52.21 H 5.87 N 16.40

28. 1-(2-Nitrophenylthio)-2-phenyl-acetaldehyd-dimethyl-
hydrazon (64b)



Aus 0.81 g 44b nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbenes Öl, Sdp. $160^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 1.25 g (80%).

IR: 1590, 1530, 1450, 1340 cm^{-1} .

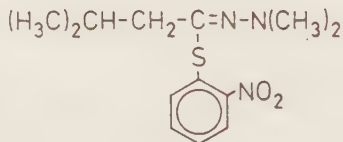
$^1\text{H-NMR}$: d = 2.70 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.70 (s; 2 H, CH_2), 6.8 - 8.1 (m; 9 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 315 (25%, M^+), 161 (100%, M^+ - $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (315.39) Ber. C 60.93 H 5.43 N 13.32

Gef. C 61.07 H 5.41 N 13.16

29. 1-(2-Nitrophenylthio)-3-methyl-butanal-dimethyl-
hydrazon (64c)



Aus 0.63 g 44c nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbene Kristalle aus Petrolether, Schmp. 37°C,

Ausb. 2.00 g (72%).

IR: 1590, 1530, 1470, 1350 cm⁻¹.

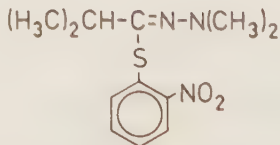
¹H-NMR: d = 0.76 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1.40 - 2.23 (m;
3 H, CH, CH₂), 2.60 (s; 6 H, 2 CH₃), 7.2 - 8.1
(m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 281 (25%, M⁺), 127 (100%, M⁺ - C₆H₄NO₂S).

C₁₃H₁₉N₃O₂S (281.38) Ber. C 55.94 H 6.81 N 14.93

Gef. C 55.73 H 6.85 N 14.90

30. 1-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propanal-dimethyl-
hydrazon (64d)



Aus 0.56 g 66 nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbenes Öl, Sdp. 80 - 90°C/0.1 Torr, Ausb. 1.34 g
(87%).

IR: 1590, 1520, 1450, 1340 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.13 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 2.03 - 2.67

(m; 1 H, CH), 2.58 (s; 6 H, 2 CH₃), 7.4 - 8.1

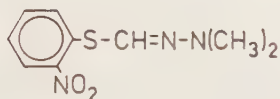
(m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 267 (20%, M⁺), 113 (100%, M⁺ - C₆H₄NO₂S).

C₁₂H₁₇N₃O₂S (267.35) Ber. C 53.91 H 6.40 N 15.72

Gef. C 53.66 H 6.25 N 15.98

31. (2-Nitrophenylthio)-methanal-dimethylhydrazon (64e)



Aus 0.36 g 72 nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbenes Öl, Sdp. 50 - 60°C/0.1 Torr, Ausb. 1.00 g (89%).

IR: 1590, 1530, 1450, 1340 cm⁻¹.

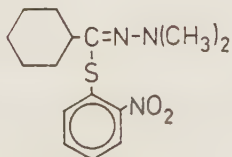
¹H-NMR: d = 3.05 (s; 6 H, 2 CH₃), 7.28 (s; 1 H, CH), 7.4 - 8.3 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 225 (50%, M⁺), 138 (100%, M⁺ - C₃H₇N₂O), 71 (50%, M⁺ - C₆H₄NO₂S).

C₉H₁₁N₃O₂S (225.27) Ber. C 47.99 H 4.92 N 18.65

Gef. C 47.86 H 4.91 N 18.79

32. 1-(2-Nitrophenylthio)-1-cyclohexyl-methanal-dimethylhydrazon (71)



Aus 0.76 g 69 nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbene Kristalle, Schmp. 70°C, Ausb. 1.35 g (88%).

IR: 1590, 1530, 1450, 1340 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 0.5 - 2.1 (m; 11 H, 5 CH₂, CH), 2.60 (s; 6 H, 2 CH₃), 7.2 - 8.2 (m; 4 H, Aromaten-H):

MS: m/e = 307 (30%, M⁺), 167 (100%, M⁺ - C₆H₄NO₂S).

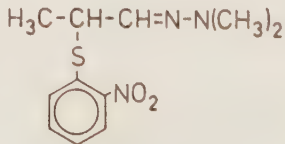
C₁₅H₂₁N₃O₂S (307.41) Ber. C 58.60 H 6.89 N 13.67

Gef. C 58.69 H 6.87 N 13.71

33. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der C-2-sulfonylierten Aldehyd-dimethylhydrazone 65a-c

5.0 mmol des betreffenden Aldehyd-dimethylhydrazons in 10 ml wasserfreiem Ether versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C mit 0.48 g (2.5 mmol) 2-Nitrophenylsulfonylchlorid in 10 ml Ether. Nach 2 h wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die mitentstandenen Verbindungen 64a-c werden durch PC mit Cyclohexan/Essigester (2:1) abgetrennt.

34. 2-(2-Nitrophenylthio)propanal-dimethylhydrazon (65a)



Aus 0.50 g 44a nach der allgemeinen Vorschrift 33. Rf: 0.65 (Rf von 64a: 0.5).

Orangefarbenes Öl, Sdp. 150°/0.1 Torr, Ausb. 0.27 g (42%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1520, 1450, 1340 cm^{-1} .

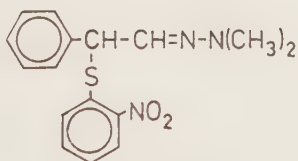
$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.55 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.75 (s; 6 H, 2 CH_3), 4.20 (qui, J = 7 Hz; 1 H, CH), 6.34 (d, J = 7 Hz; 1 H, CH=N), 7.0 - 8.4 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 253 (30%, M^+), 99 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (253.32) Ber. C 52.16 H 5.97 N 16.59

Gef. C 52.17 H 5.98 N 16.71

35. 2-(2-Nitrophenylthio)-2-phenyl-acetaldehyd-dimethyl-hydrazone (65b)



Aus 0.81 g 44b nach der allgemeinen Vorschrift 33. Rf: 0.65 (Rf von 64b: 0.55).

Orangefarbenes Öl, Sdp. 170°C/0.1 Torr, Ausb. 0.25 g (38%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1520, 1450, 1340 cm^{-1} .

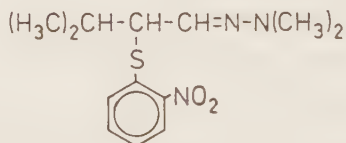
$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.77 (s; 6 H, 2 CH_3), 5.30 (d, J = 7 Hz; 1 H, CH), 8.66 (d, J = 7 Hz; 1 H, CH=N), 7.0 - 8.3 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 315 (5%, M^+), 161 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (315.39) Ber. C 60.93 H 5.43 N 13.32

Gef. C 61.12 H 5.39 N 13.57

36. 2-(2-Nitrophenylthio)-3-methyl-butanal-dimethyl-
hydrazon (65c)



Aus 0.63 g 44c nach der allgemeinen Vorschrift 33. Rf: 0.65
(Rf von 64c: 0.45)

Gelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 72°C, Ausb. 0.18 g
(25%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1530, 1450 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.17 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 1.23 (d, J = 7 Hz;
3 H, CH₃), 1.70 - 2.50 (m; 1 H, CH), 2.77 (s;
6 H, 2 CH₃), 3.83 und 3.97 (2 d; J = 7 Hz; 1 H,
CH), 6.37 (d, J = 7 Hz; 1 H, CH=N), 7.0 - 8.3
(m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 281 (5%, M⁺), 127 (100%, M⁺ - C₆H₄NO₂S).

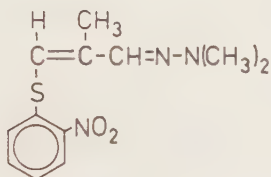
C₁₃H₁₉N₃O₂S (281.38) Ber. C 55.49 H 6.81 N 14.93
Gef. C 55.21 H 6.68 N 14.63

37. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der sulfenylierten
Aldehyd-dimethylhydrazone 67a,b, 68, 70

Eine Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Aldehyd-hydrazons
in 10 ml wasserfreiem Ether wird unter Feuchtigkeitsausschluß
bei 0°C mit 0.48 g (5.0 mmol) 2-Nitrophenylsulfenylchlorid
versetzt. Nach 2 h wird der ausgefallene Niederschlag ab-
filtriert und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Die entstehen-

den Verbindungen 67a,b und 68 werden durch PC mit Cyclohexan/
Essigester (2:1) voneinander getrennt.

38. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propenal-dimethylhydrazon
(Z-Isomeres, 67a)



Darstellung aus 0.57 g 66 nach der allgemeinen Vorschrift 37.

Rf: 0.7.

Rote Kristalle aus Petrolether, Schmp. 89°C, Ausb. 0.32 g
(24%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1550, 1510, 1330, 1300 cm⁻¹.

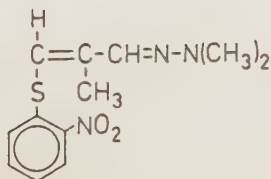
¹H-NMR: d = 2.18 (s; 3 H, CH₃), 3.11 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.22
(mc; 1 H, CH), 7.14 (mc; 1 H, CH=N), 7.1 - 8.4
(m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 265 (60%, M⁺), 127 (100%, M⁺ - C₆H₄NOS), 111 (60%,
M⁺ - C₆H₄NO₂S).

C₁₂H₁₅N₃O₂S (265.33) Ber. C 54.32 H 5.70 N 15.84

Gef. C 54.41 H 5.65 N 15.70

39. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propenal-dimethylhydrazon
(E-Isomeres, 67b)



Darstellung aus 0.57 g 66 nach der allgemeinen Vorschrift 37.

Rf: 0.65.

Rote Kristalle aus Petrolether, Schmp. 86°C , Ausb. 0.29 g (22%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1560, 1510, 1330, 1300 cm^{-1} .

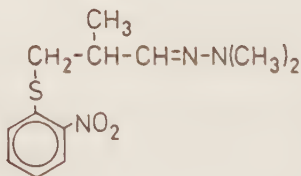
$^1\text{H-NMR}$: d = 2.13 (d, $J = 2\text{ Hz}$; 6 H, 2 CH_3), 3.11 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.08 (q, $J = 2\text{ Hz}$; 1 H, CH), 7.0 - 8.4 (m; 5 H, $\text{CH}=\text{N}$, 4 Aromaten-H).

MS: $m/e = 265$ (60%, M^+), 127 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NOS}$), 111 (80%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (265.33) Ber. C 54.32 H 5.70 N 15.84

Gef. C 54.51 H 5.69 N 15.66

40. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-methyl-propanal-dimethylhydrazon
(68)



Darstellung aus 0.57 g 66 nach der allgemeinen Vorschrift 37.

Rf: 0.45.

Rote Kristalle aus Petrolether, Schmp. 91°C , Ausb. 0.32 g (24%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1560, 1500, 1440, 1320 cm^{-1} .

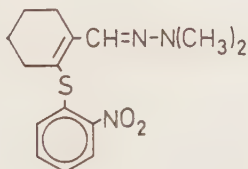
$^1\text{H-NMR}$: d = 1.28 (d, $J = 7\text{ Hz}$; 3 H, CH_3), 2.45 - 3.36 (m; 3 H, CH_2 , CH), 2.77 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.52 (d, $J = 5\text{ Hz}$; 1 H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.0 - 8.2 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 267 (10%, M⁺), 129 (50%, M⁺ - C₆H₄NOS), 113 (30%,
M⁺ - C₆H₄NO₂S), 99 (100%, M⁺ - C₇H₆NO₂S).

C₁₂H₁₇N₃O₂S (267.35) Ber. C 53.91 H 6.41 N 15.72

Gef. C 53.86 H 6.56 N 15.43

41. 2'-(2-Nitrophenylthio)-1-(1'-cyclohexenyl)-methanal-
dimethylhydrazon (70)



Darstellung aus 0.77 g 69 nach der allgemeinen Vorschrift 37.

Die im Verhältnis 2:1 mitentstandene Verbindung 71 wird mit
Petrolether abgetrennt.

Rote Kristalle aus Petrolether, Schmp. 138°C, Ausb. 0.85 g
(56%, bezogen auf das Säurechlorid).

IR: 1590, 1510, 1330, 1300 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.33 - 3.00 (m; 8 H, 4 CH₂), 2.93 (s; 6 H, 2 CH₃),
7.77 (s, breit; 1 H, CH=N), 7.0 - 8.5 (m; 4 H,
Aromaten-H).

MS: m/e = 305 (50%, M⁺), 167 (100%, M⁺ - C₆H₄NOS).

C₁₅H₁₉N₃O₂S (305.40) Ber. C 58.89 H 6.27 N 13.76

Gef. C 58.82 H 6.29 N 13.52

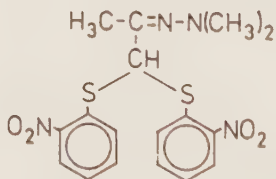
42. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der bissulfony-
lierten Keton-dimethylhydrazone 78a,b

Methode A: Man versetzt 5.0 mmol des betreffenden Keton-

dimethylhydrazons in 20 ml wasserfreiem Ether bei 0°C mit 0.96 g (5.0 mmol) 2-Nitrophenylsulfenylchlorid in 10 ml Ether. Nach 2 h wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Tetra-chlorkohlenstoff umkristallisiert.

Methode B: 5.0 mmol des betreffenden Keton-dimethylhydrazons in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt man bei 0°C mit 1.92 g (10.0 mmol) 2-Nitrophenylsulfenylchlorid in 10 ml Methylenchlorid und 1.10 g (10.0 mmol) wasserfreiem Triethylamin. Nach 2 h wird die Lösung i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus Tetra-chlorkohlenstoff um.

43. 1-(Bis(2-nitrophenylthio))propanon-dimethylhydrazon
(78a)



Aus 0.50 g 40a nach der allgemeinen Vorschrift 42.

Gelbe Kristalle, Schmp. 177°C, Ausb. 0.85 g (84%, bezogen auf das Säurechlorid) nach Methode A bzw. 1.46 g (72%) nach Methode B.

IR: 1570, 1510, 1450, 1330, 1300 cm^{-1} .

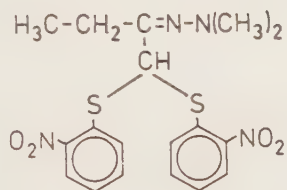
^1H -NMR: δ = 2.45 (s; 3 H, CH_3), 2.53 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.60 (s, breit; 1 H, CH), 7.0 - 8.4 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: $m/e = 406$ (40%, M^+), 268 (25%, $M^+ - C_6H_4NOS$), 252 (80%, $M^+ - C_6H_4NO_2S$), 138 (80%, $M^+ - C_{11}H_{14}N_3O_3S$), 85 (100%, $M^+ - C_{13}H_9N_2O_4S_2$).

$C_{17}H_{18}N_4O_4S_2$ (406.49) Ber. C 50.23 H 4.46 N 13.78

Gef. C 50.18 H 4.45 N 13.51

44. 1-(Bis(2-nitrophenylthio))-2-butanon-dimethyl-
hydrazon (78b)



Aus 0.57 g 77 nach der allgemeinen Vorschrift 42.

Gelbe Kristalle, Schmp. 157°C. Ausb. 0.82 g (78%, bezogen auf das Säurechlorid) nach Methode A bzw. 1.47 g (70%) nach Methode B.

IR: 1580, 1520, 1460, 1350, 1320 cm^{-1} .

1H -NMR: $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3), 2.48 (s; 6 H, 2 CH_3), 2.87 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2), 6.62 (s; 1 H, CH), 7.0 - 8.4 (m; 8 H, Aromaten-H).

MS: $m/e = 420$ (80%, M^+), 282 (60%, $M^+ - C_6H_4NOS$), 266 (80%, $M^+ - C_6H_4NO_2S$), 99 (100%, $M^+ - C_{13}H_9N_2O_4S$).

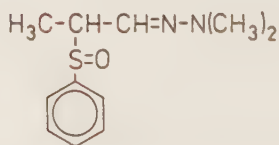
$C_{18}H_{20}N_4O_4S_2$ (420.52) Ber. C 51.41 H 4.79 N 13.32

Gef. C 51.12 H 4.67 N 13.08

45. Allgemeine Methode zur Darstellung der α -sulfinylierten Dimethylhydrazone 80, 81, 82

Zu einer Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Hydrazons in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid gibt man bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß 0.80 g (5.0 mmol) Phenylsulfinylchlorid und 0.51 g (5.0 mmol) wasserfreies Triethylamin. Die Lösung wird i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft. Den Rückstand reinigt man durch SC über Kieselgel mit Petrol-ether/Essigester (1:2). Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

46. 2-(Phenylsulfinyl)propanal-dimethylhydrazon (80)



Aus 0.50 g 44a nach der allgemeinen Vorschrift 45.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.34 g (30%, nach Reinigung durch SC).

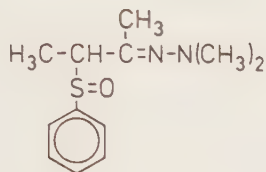
IR: 1610, 1520, 1450 cm^{-1} .

^1H -NMR: δ = 1.52 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.75 (s; 6 H, 2 CH_3),
3.67 - 4.27 (m; 1 H, CH), 6.32 (d, J = 7 Hz; 1 H,
CH=N), 7.2 - 8.0 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 224 (20%, M^+), 99 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$).

Keine konstante Elementaranalyse, da sich die Substanz bei der Destillation zersetzt.

47. 3-(Phenylsulfinyl)-2-butanon-dimethylhydrazon (81)



Aus 0.57 g 77 nach der allgemeinen Methode 45.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.38 g (32%, nach Reinigung durch SC).

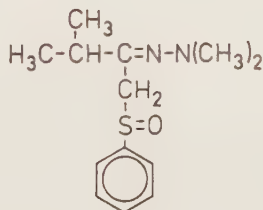
IR: 1610, 1520, 1450 cm^{-1} .

^1H -NMR (Isomerengemisch 1:1): d = 1.47 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3),
1.92 und 2.00 (2 s; 3 H, CH_3), 2.30 und 2.43 (2 s; 6 H,
2 CH_3), 3.58 (q, J = 7 Hz; 1 H, CH), 7.2 - 7.8 (m; 5 H,
Aromaten-H).

MS: m/e = 239 (10%, M^+).

Von dieser Verbindung liegt keine konstante Elementaranalyse vor.

48. 1-(Phenylsulfinyl)-3-methyl-2-butanon-dimethylhydrazon (82)



Aus 0.64 g 3-Methyl-2-butanon-dimethylhydrazon nach der allgemeinen Methode 45.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.38 g (30%, nach Reinigung durch SC).

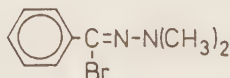
IR: 1610, 1520, 1450 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.10 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH_3), 2.37 - 3.00 (m; 1 H, CH), 2.43 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.88 (s; 2 H, CH_2), 7.2 - 8.0 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 251 (15%, M^+), 128 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}$).

Keine konstante Elementaranalyse, da sich die Substanz bei der Destillation zersetzt.

49. 1-Brom-benzaldehyd-dimethylhydrazon (83)

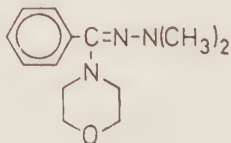


Zu 0.72 g (5.0 mmol) Benzaldehyd-dimethylhydrazon in 20 ml Methylenchlorid gibt man bei 0°C 0.80 g (5.0 mmol) Brom in 10 ml Methylenchlorid und 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin. Man engt i. Vak. bei Raumtemperatur ein, nimmt den Rückstand in Petrolether auf, filtriert und dampft erneut i. Vak. bei Raumtemperatur ein.

Blaßgelbes Öl, Sdp. $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 0.70 g (62%).

Spektrenvergleich mit Lit.³⁸⁾.

50. 1-Morpholino-benzaldehyd-dimethylhydrazon (84)



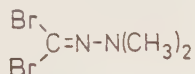
1.14 g (5.0 mmol) 83 werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0.87 g (10.0 mmol) Morpholin versetzt. Die Lösung wird mit Wasser gewaschen und die organische Phase über

Calciumchlorid getrocknet. Anschließend wird i. Vak. eingedampft.

Blaßgelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 53°C, Ausb. 1.07 g (92%).

Spektrenvergleich mit Lit.⁴⁰⁾.

51. 1,1-Dibrom-methanal-dimethylhydrazon (85)



0.36 g (5.0 mmol) 72 in 20 ml Methylenchlorid versetzt man bei - 20°C mit 1.60 g (10 mmol) Brom und 1.10 g (10 mmol) Triethylamin. Man wäscht mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid und dampft i. Vak. bei Raumtemperatur ein.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 50°C/0.1 Torr, Ausb. 0.69 g (60%).

IR: 1590, 1490 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.77 (s; 6 H, 2 CH₃).

MS: m/e = 228/230 (30%, M⁺).

C₃H₆N₂Br₂ (229.91) Ber. C 15.67 H 2.63 N 12.18

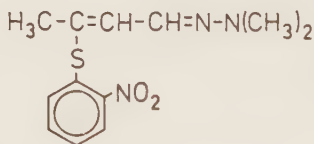
Gef. C 15.55 H 2.53 N 11.98

52. Allgemeine Vorschrift zur Sulfenylierung α,β-ungesättigter Dimethylhydrazone (88a-e, 112, 116a,b)

Eine Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Dimethylhydrazons in 10 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von 5.0 mmol des jeweiligen Sulfenylchlorids in 10 ml Methylenchlorid.

Anschließend werden 0.51 g (5.0 mmol) wasserfreies Triethylamin zugegeben. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft.

53. 3-(2-Nitrophenylthio)-2-butenal-dimethylhydrazon (88a)



Aus 0.56 g 48a und 0.96 g 2-Nitrophenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52.

Orangefarbene Kristalle aus Petrolether, Schmp. 76°C, Ausb. 1.04 g (78%).

IR: 1620, 1560, 1540, 1360, 1330 cm⁻¹.

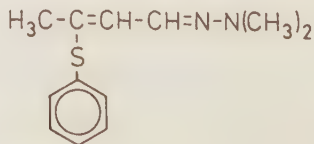
¹H-NMR (Isomerengemisch): δ = 2.10 (s, breit; 3 H, CH₃), 2.94 und 3.03 (2 s (1:1); 6 H, 2 CH₃), 6.93 (d, breit, J = 8 Hz; 1 H, CH=N), 7.1 - 8.4 (m; 5 H, CH, 4 Aromaten-H).

MS: m/e = 265 (25%, M⁺), 127 (25%, M⁺ - C₆H₄NOS), 124 (100%).

C₁₂H₁₅N₃O₂S (265.3) Ber. C 54.32 H 5.70 N 15.84

Gef. C 54.24 H 5.68 N 15.63

54. 3-(Phenylthio)-2-butenal-dimethylhydrazon (88b)



Aus 0.56 g 48a und 0.72 g Phenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52. Man reinigt den Rückstand durch SC mit Petrolether/Ether (2:1). Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

Blaßgelbes Öl, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 0.82 g (75%).

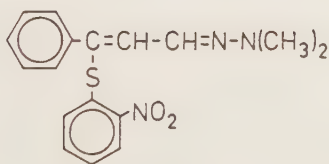
IR: 1540, 1440, 1040 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.09 (d, J = 2 Hz; 3 H, CH_3), 2.95 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.41 (dq, J = 8 und 2 Hz; 1 H, CH), 7.19 (d, J = 10 Hz; 1 H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.2 - 7.6 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 220 (100%, M^+), 111 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 109 (50%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (220.3)	Ber.	C 65.42	H 7.32	N 12.72
	Gef.	C 65.27	H 7.61	N 12.85

55.3-(2-Nitrophenylthio)-3-phenyl-propenal-dimethyl-hydrazone (88c)



Aus 0.87 g 86 und 0.96 g 2-Nitrophenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52.

Orangefarbene Kristalle aus Petrolether, Schmp. 133°C , Ausb. 1.24 g (76%).

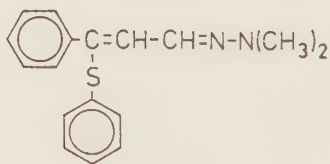
IR: 1600, 1540, 1320 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 3.07 (s; 6 H, 2 CH_3), 7.0 - 8.5 (m; 6 H, 2 CH, 4 Aromaten-H).

MS: m/e = 327 (100%, M^+), 189 (50%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{NOS}$), 173 (50%, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{S}$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (327.40) Ber. C 62.37 H 5.23 N 12.83
Gef. C 62.42 H 5.21 N 12.75

56. 3-(Phenylthio)-3-phenyl-propenal-dimethylhydrazon (88d)



Aus 0.87 g 86 und 0.72 g Phenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52. Man reinigt den Rückstand durch SC mit Petrolether/Ether (2:1). Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

Blaßgelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 92°C , Ausb.

1.02 g (72%).

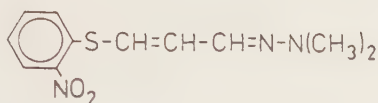
IR: 1540, 1440, 1040 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.97 (s; 6 H, 2 CH_3), 7.0 - 7.9 (m; 7 H, 2 CH, 5 Aromaten-H).

MS: m/e = 282 (40%, M^+), 173 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 109 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2$).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (282.41) Ber. C 72.30 H 6.42 N 9.91
Gef. C 72.05 H 6.32 N 9.64

57. 3-(2-Nitrophenylthio)propenal-dimethylhydrazon (88e)



Aus 0.49 g 87 und 0.96 g 2-Nitrophenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52.

Rotes Öl, Sdp. 150°C/0.1 Torr, Ausb. 1.00 g (80%).

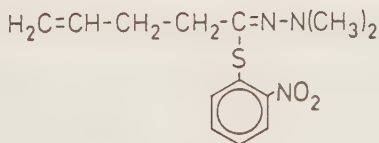
IR: 1580, 1530, 1440, 1330 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 3.07 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.1 - 7.8 (m; 3 H, 3 CH),
7.3 - 8.5 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 251 (100%, M⁺), 113 (50%, M⁺ - C₆H₄NOS), 97 (50%,
M⁺ - C₆H₄NO₂S).

C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (251.31)	Ber.	C 52.57	H 5.21	N 42.02
	Gef.	C 52.43	H 5.20	N 42.28

58. 1-(2-Nitrophenylthio)-4-penten-1-al-dimethylhydrazon (92)



Darstellung aus 0.63 g 91 nach der allgemeinen Vorschrift 26.

Orangefarbene Kristalle aus Petrolether, Schmp. 78°C, Ausb.

0.94 g (68%).

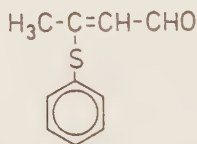
IR: 1600, 1540, 1470, 1360 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.17 - 2.47 (m; 4 H, 2 CH₂), 2.62 (s; 6 H, 2 CH₃),
4.73 - 4.93 (m; 1 H, CH), 5.07 (d, J = 2 Hz; 2 H,
CH₂), 7.2 - 8.6 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: $m/e = 279$ (60%, M^+), 141 (40%, $M^+ - C_6H_4NOS$), 125 (100%, $M^+ - C_6H_4NO_2S$).

$C_{13}H_{17}N_3O_2S$ (279.36) Ber. C 55.89 H 6.13 N 15.04
Gef. C 55.67 H 6.11 N 14.82

59. 3-(Phenylthio)-2-butenal (93)



Zu einer Lösung von 1.10 g (5.0 mmol) 88b in 15 ml Tetrahydrofuran gibt man 2 ml 38%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung und 1.5 ml konz. Salzsäure. Nach 45 min gießt man in 50 ml Eiswasser, extrahiert zweimal mit 30 ml Methylenchlorid, schüttelt die organische Phase mit gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung, trocknet über Calciumchlorid und dampft i. Vak. ein.

Blaßgelbes Öl, Sdp. $85^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Ausb. 1.40 g (78%).

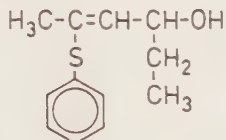
IR: 1660, 1600, 1500, 1460, 1400 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.46$ (d, $J = 2$ Hz; 3 H, CH_3), 5.53 (dq, $J = 8$ und 2 Hz; 1 H, CH), 7.2 - 7.7 (m; 5 H, Aromaten-H), 9.90 (d, $J = 8$ Hz; 1 H, CH=O).

MS: $m/e = 178$ (40%, M^+), 69 (100%, $M^+ - C_6H_5S$).

$C_{10}H_{10}OS$ (178.3) Ber. C 67.38 H 5.65
Gef. C 67.50 H 5.89

60. 5-(Phenylthio)-4-hexen-3-ol (94)



Zu einer Grignard-Verbindung aus 0.12 g (5.0 mmol) Magnesium und 0.54 g (5.0 mmol) Ethylbromid in 5 ml Ether gibt man eine Lösung von 0.71 g (4.0 mmol) 93 in 10 ml Ether und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man gießt auf 5 g zerstoßenes Eis und versetzt mit soviel 3 N Salzsäure, bis der entstandene Niederschlag gelöst ist. Die Lösung wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt, die organische Phase mit gesättigten wäßrigen Natriumhydrogensulfit-, Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösungen gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft.

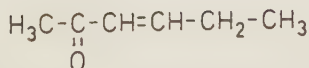
Blaßgelbes Öl, Sdp. 160°C/0.1 Torr, Ausb. 0.66 g (80%).

^1H -NMR: d = 0.93 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 1.2 - 1.8 (m; 2 H, CH₂), 1.70 (s, breit, Signal verschwindet nach H/D-Austausch mit D₂O; 1 H, OH), 1.97 (d, J = 2 Hz; 3 H, CH₃), 4.2 - 4.8 (m; 1 H, CH-O), 5.65 (dq, J = 9 und 2 Hz; 1 H, CH), 7.2 - 7.7 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 208 (100%, M⁺).

Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung zu 95 umgesetzt.

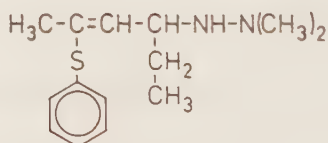
61. 3-Hexen-2-on (95)



Die Lösung von 1.04 g (5.0 mmol) 94 bzw. 1.25 g (5.0 mmol) 96 in 15 ml Acetonitril und 5 ml Wasser wird mit 1.30 g (4.8 mmol) Quecksilber-(II)-chlorid versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert und destilliert bei Normaldruck Acetonitril ab, extrahiert den Rückstand mehrfach mit Ether und reinigt den Extrakt durch SC.

Farbloses Öl, Sdp. 143°C, Ausb. 0.24 g (48%) bzw. 0.15 g (30%). Die IR- und NMR-Spektren stimmen überein mit den in der Literatur angegebenen ⁹¹).

62. 3-(Phenylthio)-1-ethyl-2-butenyl-N',N'-dimethylhydrazin (96)



Eine Grignard-Verbindung aus 0.12 g (5.0 mmol) Magnesium und 0.54 g (5.0 mmol) Ethylbromid in 5 ml Ether wird mit einer Lösung von 1.10 g 88b in 10 ml Ether versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man hydrolysiert mit 5 g zerstoßem Eis und versetzt mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung bis der entstandene Niederschlag gelöst ist. Die Lösung wird dreimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak eingedampft.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 175°C/0.1 Torr, Ausb. 1.55 g (62%).

IR: 1620, 1510, 1470, 1410 cm⁻¹.

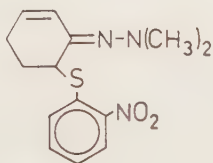
¹H-NMR: δ = 0.98 (t, breit, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 1.20 - 1.97 (m; 2 H, CH₂), 2.00 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 3.33 - 4.27 (m; 1 H, CH), 5.77 (dd, J = 7 und 2 Hz; 1 H, CH), 7.2 - 7.7 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 250 (5%, M⁺), 191 (100%, M⁺ - C₂H₇N₂), 141 (30%,
M⁺ - C₆H₅S), 109 (20%, M⁺ - C₇H₁₈N₂).

C₁₄H₂₂N₂S (250.40) Ber. C 67.15 H 8.96 N 11.19

Gef. C 67.05 H 8.86 N 10.82

63. 6-(2-Nitrophenylthio)-2-cyclohexen-1-on-dimethyl-
hydrazon (112)



Die Darstellung erfolgt aus 0.69 g 55a wie in der allgemeinen Vorschrift 52 beschrieben.

Orangefarbene Kristalle Schmp. 88°C, Ausb. 1.09 g (75%).

IR: 1590, 1520, 1340, 1310, 1260 cm⁻¹.

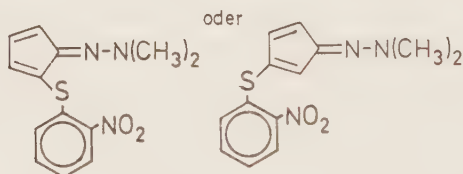
¹H-NMR: δ = 2.00 - 2.67 (m; 4 H, 2 CH₂), 2.50 (s; 6 H, 2 CH₃),
4.39 (t, J = 4 Hz; 1 H, CH), 6.40 - 6.90 (m; 2 H,
2 CH), 7.3 - 8.3 (m; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 291 (65%, M⁺), 153 (40%, M⁺ - C₆H₄NOS), 137 (100%,
M⁺ - C₆H₄NO₂S).

C₁₄H₁₇N₃O₂S (291.37) Ber. C 57.71 H 5.88 N 14.42

Gef. C 57.61 H 6.03 N 14.15

64. 2-(2-Nitrophenylthio)cyclopentadienon-dimethylhydrazon (114) oder 3-(2-Nitrophenylthio)cyclopentadienon-dimethylhydrazon (115)



0.62 g (5.0 mmol) 113 in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß bei 0°C mit 1.93 g (10.0 mmol) 2-Nitrophenylsulfenylchlorid in 10 ml Methylenchlorid und 1.10 g (10.0 mmol) wasserfreiem Triethylamin. Nach 2 h wird die Lösung i. Vak. eingeeengt, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft. Die Reinigung des Rückstands erfolgt durch PC mit Petrolether/Essigester (4:1). Rf: 0.2.

Olivbraune Kristalle aus Petrolether, Schmp. 134°C, Ausb. 0.94 g (68%).

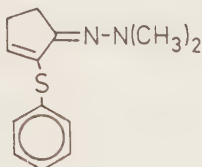
IR: 1590, 1570, 1510, 1360, 1340, 1300 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 3.49 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.40 - 8.50 (m; 7 H, 3 CH, 4 Aromaten-H).

MS: m/e = 275 (100%, M⁺), 137 (100%, M⁺ - C₆H₄NOS).

C ₁₃ H ₁₃ N ₃ O ₂ S (275.35)	Ber.	C 56.71	H 4.76	N 15.26
	Gef.	C 56.86	H 4.79	N 15.03

65. 2-(Phenylsulfenyl)-2-cyclopenten-1-on-dimethylhydrazon
(116a)



Darstellung aus 0.62 g 113 und 0.72 g Phenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52. Man reinigt den Rückstand durch SC mit Petrolether/Ether (2:1). Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

Blaßgelbes Öl, Ausb. 0.75 g (72%, nach Reinigung durch SC).

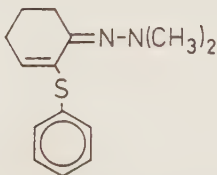
IR: 1590, 1490, 1450 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 2.33 - 3.00 (m; 4 H, 2 CH_2), 2.63 (s; 6 H, 2 CH_3),
5.88 (t, J = 3 Hz; 1 H, CH), 7.2 - 7.8 (m; 5 H,
Aromaten-H).

MS: m/e = 208 (100%, M^+), 109 (50%, $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_2$), 99 (100%,
 $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$).

Ohne weitere Reinigung erfolgte die Umsetzung zu 117a.

66. 2-(Phenylsulfenyl)-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon
(116b)



Darstellung aus 0.69 g 55a und 0.72 g Phenylsulfenylchlorid nach der allgemeinen Vorschrift 52. Man reinigt den Rück-

stand durch SC mit Petrolether/Ether (2:1). Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

Blaßgelbes Öl, Ausb. 0.84 g (68% nach Reinigung durch SC).

IR: 1590, 1490, 1450 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 1.50 - 2.93 (m; 6 H, 3 CH_2), 2.60 (s; 6 H, 2 CH_3),
2.65 (t, J = 4 Hz; 1 H, CH), 7.2 - 7.6 (m; 5 H,
Aromaten-H).

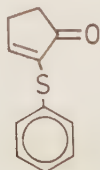
MS: m/e = 246 (100%, M^+), 202 (40%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 109 (80%,
 $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$).

Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung zu 117b umgesetzt.

67. Hydrolysemethode zur Darstellung der 2-(Phenylthio)enone 117a,b

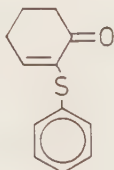
5.0 mmol des betreffenden Keton-dimethylhydrazons werden in 20 ml Ether gelöst und mit 10 ml 5%iger Salzsäure geschüttelt. Die Etherphase wird mit gesättigten wäßrigen Natriumbicarbonat- und Natriumchlorid-Lösungen gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft.

68. 2-(Phenylthio)-2-cyclopenten-1-on (117a)



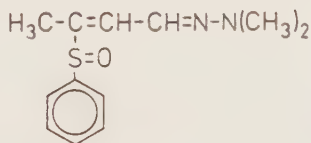
Darstellung aus 1.04 g 116a nach der allgemeinen Vorschrift 67.
Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 66 - 67°C, Ausb. 0.82 g (90%).
Die Spektren stimmen mit den in Lit.⁹²⁾ angegebenen überein.

69. 2-(Phenylthio)-2-cyclohexen-1-on (117b)



Darstellung aus 1.23 g 116b nach der allgemeinen Vorschrift 67.
Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 54 - 55°C, Ausb. 0.92 g (90%).
Die Spektren stimmen mit den in Lit.⁵¹⁾ angegebenen überein.

70. 3-(Phenylsulfinyl)-2-butenal-dimethylhydrazon (118)



Methode A: Eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) 48a in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Lösung von 0.80 g (5.0 mmol) Phenylsulfinylchlorid in 10 ml Methylenchlorid und 0.51 g (5.0 mmol) wasserfreiem Triethylamin, erhitzt 12 h unter Rückfluß und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut i. Vak. eingedampft.

Methode B: Eine Lösung von 1.07 g (5.0 mmol) Natriumperjodat

in 20 ml wäßrigem Ethanol (1:1) versetzt man mit 1.10 g (5.0 mmol) 88b und rührt 2 h bei Raumtemperatur. Man engt i. Vak. ein, verdünnt mit 50 ml Ether, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Blaßgelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 73°C, Ausb. 0.79 g (67%).

IR: 1590, 1520, 1430, 1350 cm^{-1} .

^1H -NMR: δ = 1.77 (s, breit; 3 H, CH_3), 3.04 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.92 (d, J = 9 Hz; 1 H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.16 (dq, J = 9 und 1 Hz; 1 H, CH), 7.5 - 7.9 (m; 5 H, Aromaten-H).

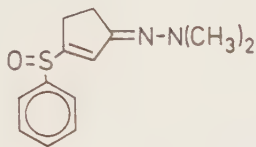
MS: m/e = 236 (100%, M^+), 188 (95%, $\text{M}^+ - \text{OS}$), 125 (60%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$), 111 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$), 109 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ (236.3)	Ber.	C 60.99	H 6.82	N 11.85
	Gef.	C 60.99	H 6.80	N 11.87

71. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der β -sulfinylierten Enon-dimethylhydrazone 119a,b

5.00 mmol des betreffenden Hydrazons werden in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst und bei 0°C mit 0.80 g (5.0 mmol) Phenylsulfinylchlorid und 0.55 g (5.0 mmol) wasserfreiem Triethylamin versetzt. Man erhitzt 12 h unter Rückfluß und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen, filtriert, i. Vak. eingedampft und durch SC über Kieselgel mit Petrolether/Essigester (1:2) gereinigt. Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

72. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclopenten-1-on-dimethylhydrazon
(119a)



Aus 0.62 g 113 nach der allgemeinen Vorschrift 71.

Gelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb. 0.31 g (25%).

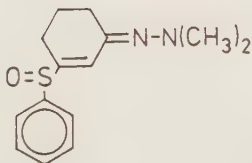
IR: 1595, 1450, 1315 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.00 - 3.00 (m; 4 H, 2 CH_2), 2.70 (s; 6 H, 2 CH_3),
6.74 (s, breit; 1 H, CH), 7.1 - 8.0 (m; 5 H, Aro-
maten-H).

MS: m/e = 248 (10%, M^+)

Die Verbindung wurde ohne weitere Reinigung zu 120a umgesetzt.

73. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon
(119b)



Aus 0.69 g 55a nach der allgemeinen Vorschrift 71.

Gelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb. 0.39 g (30%).

IR: 1590, 1450, 1310, 1160 cm^{-1} .

^1H -NMR: δ = 1.60 - 3.00 (m; 6 H, 3 CH_2). 2.66 (s; 6 H, 2 CH_3),
7.00 (s, breit; 1 H, CH), 7.3 - 8.2 (m; 5 H,
Aromaten-H).

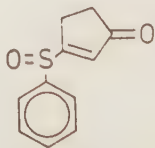
MS: m/e = 262 (100%, M^+), 214 (80%, $\text{M}^+ - \text{OS}$), 153 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$), 137 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{OS}$), 125 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_2$).

Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung zu 120b umgesetzt.

74. Hydrolysemethode zur Darstellung der β -sulfinylierten Enone 120a,b

Eine Lösung von 5.0 mmol 119a bzw. 119b in 20 ml Ether wird mit überschüssigem Methyljodid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend dampft man i. Vak. ein, löst den Rückstand in 10 ml 5%iger wäßriger Salzsäure, verdünnt mit 20 ml Ether und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Die Etherphase wird abgetrennt, mit gesättigten Natriumbicarbonat- und Natriumchlorid-Lösungen gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft.

75. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclopenten-1-on (120a)⁵²⁾



Aus 1.12 g 119a nach der Hydrolysemethode 74.

Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 96°C, Ausb. 0.12 g (5%).

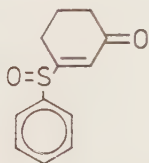
IR: 1720, 1580, 1480, 1450 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 2.00 - 3.00 (m; 4 H, 2 CH_2), 6.54 (s, breit; 1 H, CH), 7.1 - 8.0 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 206 (30%, M^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (206.26)

76. 3-(Phenylsulfinyl)-2-cyclohexen-1-on (120b)⁵²⁾



Aus 1.31 g 119b nach der Hydrolysemethode 74.

Blaßgelbe Kristalle aus Petrolether, Schmp. 85°C, Ausb.

0.99 g (45%).

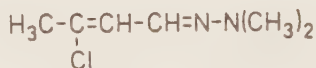
IR: 1720, 1580, 1480, 1440, 1310 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 1.73 - 2.60 (m; 6 H, 3 CH_2), 6.80 (s, breit; 1 H, CH), 7.2 - 7.9 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 220 (30%, M^+), 205 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (220.29)

77. 3-Chlor-2-butenal-dimethylhydrazon (124a)



In eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) 48a in 20 ml Methylenchlorid leitet man bei 0°C Chlor bis zur bleibenden Grünfärbung. Man versetzt mit 0.51 g (5.00 mmol) Triethylamin, läßt 15 min bei 0°C stehen und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ether durch SC gereinigt.

Alternativ versetzt man statt mit Chlor mit 0.93 g (7.0 mmol) N-Chlorsuccinimid bei Raumtemperatur.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 110°C/15 Torr, Ausb. 0.44 g (60%) bzw. 0.35 g (48%).

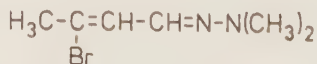
IR: 1540, 1460, 1430, 1410, 1340 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.24 (d, J = 2 Hz; 3 H, CH₃), 2.93 (s; 6 H, 2 CH₃),
6.30 (dq, J = 8 und 2 Hz; 1 H, CH), 7.20 (d, J =
8 Hz; 1 H, CH).

MS: m/e = 146 (40%, M⁺), 111 (100%, M⁺ - Cl).

C ₆ H ₁₁ ClN ₂ (146.6)	Ber.	C 49.15	H 7.56	N 19.11
	Gef.	C 49.02	H 7.52	N 19.30

78. 3-Brom-2-butenal-dimethylhydrazon (124b)



Eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) 48a in 20 ml Methylenchlorid versetzt man bei -20°C mit 0.80 g (5.0 mmol) Brom und 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin, läßt 30 min bei -20°C stehen

und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ether durch SC gereinigt.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 50°C/0.1 Torr, Ausb. 0.54 g (57%).

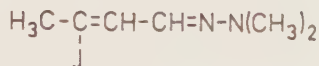
IR: 1540, 1460, 1430, 1410, 1340 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.37 (d, J = 2 Hz; 3 H, CH₃), 2.91 (s; 6 H, 2 CH₃),
6.41 (dq, J = 8 und 2 Hz; 1 H, CH), 7.16 (d, J =
8 Hz; 1 H, CH=N).

MS: m/e = 191 (40%, M⁺), 111 (100%, M⁺ - Br).

C ₆ H ₁₁ BrN ₂ (191.1)	Ber.	C 37.70	H 5.80	N 14.66
	Gef.	C 37.65	H 5.73	N 14.61

79. 3-Iod-2-butenal-dimethylhydrazon (124c)



Eine Lösung von 0.56 g (5.0 mmol) 48a in 20 ml Methylenchlorid versetzt man mit 1.0 g Kaliumcarbonat und unter Rühren mit einer Lösung von 1.90 g (7.5 mmol) Iod in 20 ml Methylenchlorid. Man gibt 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin zu, läßt 30 min bei Raumtemperatur stehen und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit Ether durch SC gereinigt.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 60°C/0.1 Torr, Ausb. 0.50 g (42%).

IR: 1540, 1460, 1420 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.66 (d, J = 2 Hz; 3 H, CH₃), 2.97 (s; 6 H, 2 CH₃),
6.32 (dq, J = 8 und 2 Hz; 1 H, CH), 6.99 (d, J =
8 Hz; 1 H, CH=N).

MS: m/e = 238 (90%, M⁺), 110 (100%, M⁺ - HJ).

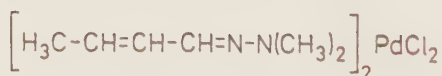
$C_6H_{11}IN_2$ (238.1) Ber. C 30.27 H 4.66 N 11.77

Gef. C 30.39 H 4.71 N 11.62

80. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Palladiumkomplexe 125a,b

Eine Mischung von 10 mmol des betreffenden Hydrazons und 1.065 g (5.0 mmol) Palladiumchlorid in 15 ml Acetonitril wird 7 h kräftig gerührt und abgesaugt. Der gelbe Niederschlag wird mehrmals mit Petrolether gewaschen.

81. Bis(2-butenal-dimethylhydrazon)palladiumdichlorid (125a)



Aus 1.12 g 48a nach der allgemeinen Vorschrift 80.

Orangefarbene Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 160°C, Ausb. 2.03 g (93%).

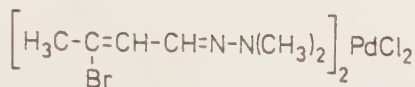
IR: 1640, 1450, 1035, 930 cm^{-1} .

1H -NMR: d = 2.10 (dd, J = 7 und 1 Hz; 3 H, CH_3), 3.22 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.31 und 6.59 (dq, breit, J = 16 und 7 Hz; 1 H, C-3-H), 7.48 (d, J = 10 Hz; 1 H, CH=N), 8.23 (dd, breit, J = 16 und 10 Hz; 1 H, CH).

$C_{12}H_{24}Cl_2N_4Pd$ (401.8) Ber. C 35.88 H 6.02 N 13.97

Gef. C 35.76 H 5.98 N 13.48

82. Bis(3-brom-2-butenal-dimethylhydrazon)palladium-
dichlorid (125b)



Aus 1.91 g 124b nach der allgemeinen Vorschrift 80.

Gelbe Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 157 - 158°C,

Ausb. 2.52 g (90%).

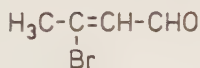
IR: 1610, 1540, 1250 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.68 (s, breit; 3 H, CH₃), 3.41 (s; 6 H, 2 CH₃),
7.40 (d, breit, J = 8 Hz; 1 H, CH=N), 8.3 - 8.7
(m; 1 H, CH).

C₁₂H₂₂Br₂Cl₂N₄Pd (559.5) Ber. C 25.76 H 3.96 N 10.01

Gef. C 25.86 H 3.95 N 9.77

83. 3-Brom-2-butenal (126)⁵⁷⁾

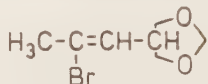


Eine Lösung von 1.91 g (10 mmol) 124b in 30 ml Petrolether wird mit 4 ml 38%iger wäßriger Formaldehyd-Lösung und 3 ml konz. Salzsäure versetzt und 15 min kräftig gerührt. Man trennt die Petroletherphase ab, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. bei Raumtemperatur ein.

Farbloses Öl, Sdp. 68°C/20 Torr, Ausb. 0.71 g (48%).

¹H-NMR: d = 2.58 (d, J = 1 Hz; 3 H, CH₃), 6.36 (dq, J =
7 und 1 Hz; 1 H, CH), 9.96 (d, J = 7 Hz; 1 H,
CH=O).

84. 2-(2-Brom-1-propenyl)-1,3-dioxolan (127)



Ohne weitere Reinigung versetzt man 0.66 g (5.0 mmol) 126 mit 30 ml Benzol, 0.37 g (6.0 mmol) Ethylenglycol und einem Kristall Toluolsulfonsäure und erhitzt 30 min am Wasserabscheider. Man wäscht mit verdünnter Natronlauge und gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknet über Kaliumcarbonat und engt i. Vak. ein.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 120°C/15 Torr, Ausb. 1.25 g (65%).

IR: 1540, 1440, 1360 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 2.40 (s, breit, 3 H, CH₃), 4.02 (s; 4 H, 2 CH₂),
5.66 (d, J = 7 Hz; 1 H, CH), 5.88 (dq, breit,
J = 7 Hz; 1 H, CH=C).

MS: m/e = 192/194 (10%, M⁺), 113 (100%, M⁺ - Br).

C₆H₉BrO₂ (193.0) Ber. C 37.33 H 4.70

Gef. C 37.45 H 4.81

85. 2-Butinal-dimethylhydrazon (128)



0.995 g (5.0 mmol) 124b werden in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran bei - 78°C unter Stickstoff mit 3 ml einer 15%igen Butyllithium-Lösung in Hexan (5.0 mmol) versetzt. Nach 1 h engt man i. Vak. ein, löst den Rückstand in 20 ml Methylenchlorid, schüttelt mit 10 ml Wasser, trocknet über Calcium-

chlorid und reinigt durch SC.

Farbloses Öl, Sdp. 120°C/14 Torr, Ausb. 0.52 g (94%).

IR: 2210, 1540, 1460, 1440 cm^{-1} .

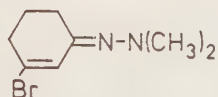
$^1\text{H-NMR}$: d = 2.03 (d, J = 1 Hz; 3 H, CH_3), 2.92 (s; 6 H, 2 CH_3),
6.30 (mc; 1 H, CH).

MS: m/e = 110 (100%, M^+).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ (110.2) Ber. C 65.42 H 9.15 N 25.43

Gef. C 65.18 H 9.32 N 25.30

86. 3-Brom-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (130)



Eine Lösung von 0.69 g (5.0 mmol) 55a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei - 30°C unter Stickstoff mit 0.80 g (5.0 mmol) Brom versetzt. Man erwärmt auf 0°C und gibt eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 0.53 g (5.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran zu. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit 50 ml Wasser verdünnt und dreimal mit 30 ml Ether ausgeschüttelt. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert über eine kurze Kieselgelsäule und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in einer Kugelrohrdestillationsapparatur gereinigt.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 120°C/0.2 Torr, Ausb. 0.48 g (44%).

IR: 1600, 1410, 1320 cm^{-1} .

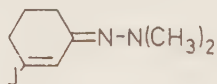
$^1\text{H-NMR}$: d = 1.80 - 3.00 (m; 6 H, 3 CH_2), 2.57 (s; 6 H, 2 CH_3),
6.63 (t, J = 2 Hz; 1 H, CH).

MS: $m/e = 216/218$ (100%, M^+), 137 (20%, $M^+ - Br$).

$C_8H_{13}N_2Br$ (217.22) Ber. C 44.23 H 6.03 N 12.89

Gef. C 44.47 H 6.09 N 12.68

87. 3-Iod-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (131)



Eine Lösung von 0.69 g (5.0 mmol) 55a in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei 0°C unter Stickstoff mit 1.26 g (5.0 mmol) Iod versetzt und 30 min gerührt. Anschließend gibt man eine auf 0°C abgekühlte Lösung von 0.53 g (5.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran zu, erwärmt auf Raumtemperatur, verdünnt mit 50 ml Wasser und extrahiert dreimal mit 30 ml Methylenchlorid. Die organische Phase wird über Calciumchlorid getrocknet, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und i. Vak. eingedampft. Gelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb. 0.07 g (5%).

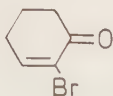
IR: 1600, 1410, 1320 cm^{-1} .

1H -NMR: $\delta = 1.60 - 3.00$ (m; 6 H, 3 CH_2), 2.58 (s; 6 H, 2 CH_3), 6.93 (t, $J = 2$ Hz; 1 H, CH).

MS: $m/e = 264$ (100%, M^+).

Die Substanz wurde nicht analysenrein erhalten, da sie sich bei der Destillation zersetzt.

88. 2-Brom-2-cyclohexen-1-on (132)



0.69 g (5.0 mmol) 55a werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und bei -30°C mit 0.80 g (5.0 mmol) Brom versetzt. Anschließend gibt man 10 ml 5%ige wäßrige Salzsäure zu und rührt 5 min kräftig. Man trennt die organische Phase ab, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein.

Farbloses Öl, Sdp. $50^{\circ}/0.2$ Torr, Ausb. 0.39 g (45%).

Spektrvergleich mit Lit.⁶¹⁾.

89. Allgemeine Methode zur Alkoxybromierung α,β -ungesättigter Dimethylhydrazone (136, 140a,b, 144, 148)

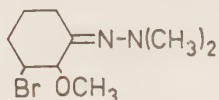
Methode A: Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Hydrazons in 10 ml Alkohol gibt man auf einmal eine Lösung von 1.28 g (8.0 mmol) Brom in 10 ml Alkohol. Die auf 0°C erwärmte Mischung wird mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingeengt. Man reinigt durch SC mit Ether und destilliert.

Methode B: Man versetzt eine auf -30°C gekühlte Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Hydrazons in 10 ml Methylenchlorid mit 1.28 g (8.0 mmol) Brom in Methylenchlorid. Anschließend gibt man a) 10 ml Alkohol zu und verfährt weiter wie unter

Methode A beschrieben.

b) eine Lösung von 0.23 g (10 mmol) Natrium in 10 ml Alkohol zu, erwärmt die Mischung auf 0°C, verdünnt mit 100 ml Methylenchlorid und wäscht die organische Phase mit Wasser. Die Reinigung erfolgt nach Methode A.

90. 3-Brom-2-methoxy-cyclohexan-1-on-dimethylhydrazon (136)



Darstellung aus 0.69 g 55a und Methanol nach Vorschrift 89. Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb. 0.76 g (61%).

IR: 1730, 1640, 1450 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.57 - 3.00 (m; 6 H, 3 CH_2), 2.50 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.33 (s; 3 H, OCH_3), 3.43 - 3.93 (m; 2 H, 2 CH).

MS: m/e = 248/250 (70%, M^+), 169 (100%, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 168 (50%, $\text{M}^+ - \text{HBr}$), 138 (80%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{BrO}$).

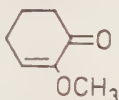
Ohne weitere Reinigung erfolgt die Umsetzung zu 138 und 139.

91. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Methoxy-enone 138, 142a,b

5.0 mmol des betreffenden 3-Brom-2-methoxy-keton-dimethylhydrazons in 20 ml Methylenchlorid werden mit 10 ml 5%iger wäßriger Salzsäure versetzt und 15 min kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter Natrium-

hydrogencarbonat-Lösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und filtriert. Die Lösung wird bei Raumtemperatur mit 0.76 g (5.0 mmol) 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)-undec-7-en versetzt und 1 h stehen gelassen. Anschließend engt man i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Ether auf, filtriert über eine kurze Kieselgelsäule, dampft i. Vak. ein und destilliert.

92. 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-on (138)



Aus 1.25 g 136 nach der allgemeinen Vorschrift 91.

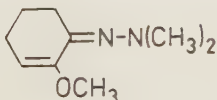
Farbloses Öl, Sdp. 117°C/20 Torr, Ausb. 0.48 g (75%).

Die Spektren stimmen mit den in Lit.^{63b)} angegebenen überein.

93. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-Alkoxy-
a,β-ungesättigten Dimethylhydrazone 139, 145, 149

Man erhitzt eine Lösung von 0.23 g (10 mmol) Natrium in 20 ml Alkohol und 5.0 mmol des betreffenden 3-Brom-2-alkoxyketon- bzw. -aldehyddimethylhydrazons 30 min unter Rückfluß, verdünnt mit 50 ml Wasser, trocknet sie über Calciumchlorid und engt i. Vak. ein.

94. 2-Methoxy-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (139)



Aus 1.25 g 136 und Methanol nach der allgemeinen Vorschrift 93.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 115°C/0.1 Torr, Ausb. 0.63 g (75%).

IR: 1620, 1570, 1450, 1430 cm^{-1} .

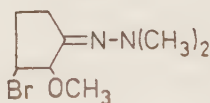
$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.40 - 2.87 (m; 6 H, 3 CH_2), 2.57 (s; 6 H, 2 CH_3),
3.63 (s; 3 H, OCH_3), 5.33 (t, J = 5 Hz; 1 H, CH).

MS: m/e = 168 (100%, M^+), 153 (30%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 124 (90%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (168.24) Ber. C 64.25 H 9.59 N 16.65

Gef. C 64.51 H 9.58 N 16.38

95. 3-Brom-2-methoxy-cyclopentan-1-on-dimethylhydrazon (140a)



Aus 0.62 g 113 und Methanol nach Vorschrift 89.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.70 g (60%).

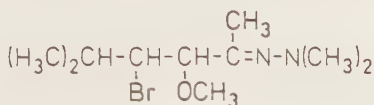
IR: 1620, 1570, 1450, 1430 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 2.0 - 3.0 (m; 4 H, 2 CH_2), 2.63 (s; 6 H, 2 CH_3),
3.43 (s; 3 H, CH_3), 3.5 - 4.5 (m; 2 H, 2 CH).

MS: m/e = 234/236 (80%, M^+), 155 (100%, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 154 (50%,
 $\text{M}^+ - \text{HBr}$).

Ohne weitere Reinigung erfolgt die Umsetzung zu 142a.

96. 5-Methyl-4-brom-3-methoxy-2-hexanon-dimethylhydrazon
(140b)



Aus 0.77 g 53 und Methanol nach Vorschrift 89.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.86 g (65%).

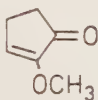
IR: 1730, 1640, 1450 cm^{-1} .

^1H -NMR: d = 0.93 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 1.05 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 1.93 (s; 3 H, CH_3), 2.0 - 2.5 (m; 1 H, CH), 2.56 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.30 (s; 3 H, CH_3O), 3.90 - 4.07 (m; 2 H, 2 CH).

MS: m/e = 264/266 (30%, M^+), 185 (100%, $\text{M}^+ - \text{Br}$).

Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung zu 142b umgesetzt.

97. 2-Methoxy-2-cyclopenten-1-on (142a)^{63a)}

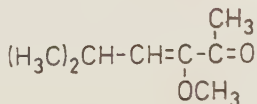


Aus 1.17 g 140a nach der allgemeinen Vorschrift 91.

Farbloses Öl, Sdp. 107-9°C/14 Torr, Ausb. 0.41 g (74%).

^1H -NMR: d = 2.27 - 2.73 (m; 4 H, 2 CH_2), 3.77 (s; 3 H, CH_3), 6.47 (t, J = 3 Hz; 1 H, CH).

98. 5-Methyl-3-methoxy-3-hexen-2-on (142b)



Aus 1.32 g 140b nach der allgemeinen Vorschrift 91.

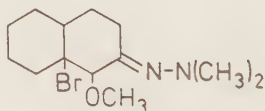
Farbloses Öl, Sdp. 40 - 50°C/0.2 Torr, Ausb. 0.49 g (70%).

IR: 1690 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.10 (d, J = 7 Hz; 6 H, 2 CH₃), 1.53 - 1.80 (m; 1 H, CH), 2.30 (s; 3 H, CH₃), 3.68 (s; 3 H, CH₃O), 6.07 (d, J = 10 Hz; 1 H, CH=C).

MS: m/e = 142 (100%, M⁺), 110 (60%, M⁺ - CH₄O).

99. 1-Brom-2-methoxy-3-(N',N'-dimethylhydrazono)-bicyclo-(4.4.0)-decan (144)



Aus 0.96 g 143 und Methanol nach Vorschrift 89.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.96 g (68%).

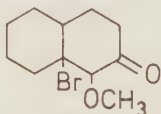
IR: 1720, 1680, 1630, 1460 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.00 - 2.67 (m; 13 H, 6 CH₂, CH), 2.53 (s; 6 H, 2 CH₃), 3.30 (s; 3 H, CH₃O), 3.72 (s; 1 H, CH).

MS: m/e = 302/304 (10%, M⁺), 222 (100%, M⁺ - HBr).

Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung zu 146 und 147 umgesetzt.

100. 1-Brom-2-methoxy-3-oxo-bicyclo(4.4.0)decan (146)



1.51 g (5.0 mmol) 144 werden in 20 ml Ether gelöst, mit 10 ml 10%iger wäßriger Salzsäure versetzt und 1 h kräftig gerührt. Man gießt in Eiswasser, extrahiert zweimal mit 30 ml Ether, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

1.04 g (80%).

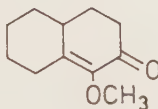
IR: 1730 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.00 - 3.00 (m; 13 H, 6 CH_2 , CH), 3.33 (s; 3 H, CH_3), 3.60 (s; 1 H, CH).

MS: m/e = 260/262 (10%, M^+), 180 (100%, $\text{M}^+ - \text{HBr}$).

Diese Verbindung wurde ohne weitere Reinigung zu 147 umgesetzt.

101. 2-Methoxy-3-oxo-bicyclo(4.4.0)decen-(1) (147)



Man erhitzt eine Lösung von 1.31 g (5.0 mmol) 146 in 30 ml Chloroform mit 0.76 g (5.0 mmol) DBU 12 h unter Rückfluß, dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Ether auf, filtriert über Kieselgel und dampft erneut i. Vak. ein.

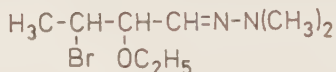
Blaßgelbes Öl, Sdp. $90 - 95^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$, Ausb. 0.65 g (72%).

IR: 1690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.00 - 3.00 (m; 13 H, 6 CH_2 , CH), 3.68 (s; 3 H, CH_3).

MS: m/e = 180 (100%, M^+).

102. 3-Brom-2-ethoxybutanal-dimethylhydrazon (148)



Aus 0.56 g 48a und Ethanol nach Vorschrift 89.

Blaßgelbes Öl, Sdp. 60°/0.1 Torr, Ausb. 0.62 g (52%).

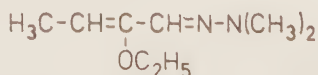
IR: 1600, 1470, 1440, 1400, 1380 cm⁻¹.

¹H-NMR (Diastereomerengemisch): d = 1.23 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 1.71 und 1.73 (2 d, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 2.86 (s; 6 H, 2 CH₃), 3.2 - 4.5 (m; 4 H, 2 CH, CH₂O), 6.52 (d, J = 6 Hz; 1 H, CH=N).

MS: m/e = 236/238 (10%, M⁺), 156 (90%, M⁺ - HBr), 129 (100%, M⁺ - C₂H₄Br), 127 (100%, M⁺ - C₂H₆Br).

C₈H₁₇BrN₂O (237.1) Ber. C 40.52 H 17.23 N 11.81
Gef. C 40.76 H 17.35 N 11.57

103. 2-Ethoxy-2-butenal-dimethylhydrazon (149)



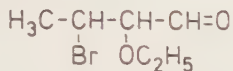
Aus 1.18 g 148 und Ethanol nach Vorschrift 93.

Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.1 Torr, Ausb. 0.75 g (96%).

IR: 1640, 1570, 1470, 1440 cm⁻¹.

¹H-NMR (E/Z-Isomerengemisch 1:1): d = 1.33 und 1.25 (2 t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 1.70 und 1.74 (2 d, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 2.81 und 2.88 (2 s; 6 H, 2 CH₃), 3.78 und 3.89 (2 q, J = 7 Hz; 2 H, CH₂), 4.73 und 5.03 (2 q, J = 7 Hz; 1 H, CH), 6.62 und 6.90 (2 s; 1 H, CH=N).

104. 3-Brom-2-ethoxybutanal (150)



Zu einer Lösung von 1.185 g (5.0 mmol) 148 in 15 ml Tetrahydrofuran gibt man 2 ml 38%ige wäßrige Formaldehyd-Lösung und 1.5 ml konz. Salzsäure. Nach 45 min gießt man in 50 ml Eiswasser, extrahiert zweimal mit 30 ml Methylenchlorid, schüttelt die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet über Calciumchlorid und reinigt durch SC.

Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.1 Torr, Ausb. 0.68 g (70%).

IR: 1730, 1440, 1380 cm^{-1} .

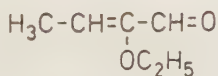
^1H -NMR (Diastereomerengemisch): d = 1.27 und 1.28 (2 t, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 1.73 und 1.75 (2 d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 3.3 - 5.0 (m; 4 H, 2 CH, CH_2), 9.70 und 9.78 (2 d, J = 1 und 2 Hz; 1 H, $\text{CH}=\text{O}$).

MS: m/e = 194/196 (10%, M^+), 115 (100%, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 114 (100%, $\text{M}^+ - \text{HBr}$).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}$ (195.1) Ber. C 36.95 H 5.68

Gef. C 36.93 H 5.67

105. 2-Ethoxy-2-butenal (151)



Man läßt 0.975 g (5.0 mmol) 150 in Methylenchlorid mit 0.62 g (5.0 mmol) 1,5-Diazabicyclo(4.3.0)non-5-en 1 h bei Raumtemperatur stehen und destilliert.

Farbloses Öl, Sdp. 120°C, Ausb. 0.38 g (67%).

IR: 1690, 1640, 1400, 1330 cm⁻¹.

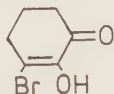
¹H-NMR: d = 1.34 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 1.98 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 4.06 (q, J = 7 Hz; 2 H, CH₂O), 6.10 (q, J = 7 Hz; 1 H, CH), 9.35 (s; 1 H, CH=O).

MS: m/e = 114 (10%, M⁺).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.14 H 8.84

Gef. C 63.23 H 8.76

106. 3-Brom-2-hydroxy-2-cyclohexen-1-on (153)⁹³⁾



0.82 g (5.0 mmol) 139 werden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid unter Stickstoff bei -30°C mit 0.80 g (5.0 mmol) Brom versetzt. Zu dieser Lösung gibt man bei 0°C eine frisch bereitete Lösung von 0.53 g (5.0 mmol) Lithium-diisopropylamid in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran, versetzt nach 15 min mit 10 ml 5%iger wäßriger Salzsäure, verdünnt mit 100 ml Methylenchlorid und trennt die organische Phase ab. Man trocknet über Calciumchlorid, reinigt durch SC über Kieselgel und dampft i. Vak. ein.

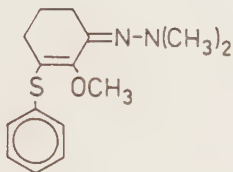
Farblose Kristalle, Schmp. 89°C, Ausb. 0.46 g (48%).

IR: 3750, 1700 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.70 - 3.13 (m; 6 H, 3 CH₂), 6.47 (s, breit, Signal verschwindet nach H/D-Austausch mit D₂O; 1 H, OH).

MS: m/e = 190/192 (100%, M⁺), 111 (100%, M⁺ - Br).

107. 3-(Phenylsulfenyl)-2-methoxy-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (154)



0.72 g (5.0 mmol) Phenylsulfenylchlorid in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid wird bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß mit 0.84 g (5.0 mmol) 139 und 0.51 g (5.0 mmol) wasserfreiem Triethylamin versetzt. Nach 30 min wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft. Die Reinigung des Rückstands erfolgt durch SC mit Petrolether/Ether (2:1). Im Vorlauf enthaltenes Disulfid wird verworfen.

Blaßgelbes Öl, Zersetzung bei 150°C, Ausb. 1.0 g (72%).

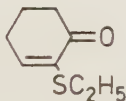
IR: 1620, 1570, 1450 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 1.40 - 2.83 (m; 6 H, 3 CH₂), 2.55 (s; 6 H, 2 CH₃),
3.77 (s; 3 H, CH₃), 7.1 - 7.8 (m; 5 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 276 (25%, M⁺).

Von dieser Verbindung liegt keine Elementaranalyse vor, da sie sich bei der Destillation zersetzt.

108. 2-Ethylmercapto-2-cyclohexen-1-on (157)

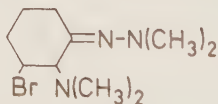


Man versetzt eine Lösung von 0.69 g (5.0 mmol) 55a in 30 ml Methylenchlorid bei -30°C mit 0.80 g (5.0 mmol) Brom, gibt eine Lösung von 0.42 g (5.0 mmol) Natriummethylmercaptid in 10 ml Methanol zu und versetzt mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die Mischung wird mit 100 ml Methylenchlorid verdünnt, die organische Phase abgetrennt und mit 20 ml 5%iger Salzsäure geschüttelt. Man trennt die organische Phase erneut ab, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet über Calciumchlorid. Anschließend wird filtriert und mit 0.76 g (5.0 mmol) 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)-undec-7-en versetzt. Nach 1 h bei Raumtemperatur wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, über Kieselgel filtriert und erneut i. Vak. eingedampft.

Farbloses Öl, Sdp. $70 - 80^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr, Ausb. 0.30 g (47%, bezogen auf 55a).

Die Spektren stimmen mit denen in Lit.⁶⁷⁾ angegebenen überein.

109. 3-Brom-2-dimethylamino-cyclohexan-1-on-dimethylhydrazon
(158)



Zu 0.69 g (5.0 mmol) 55a in 20 ml Methylenchlorid gibt man bei -30°C 0.80 g (5.0 mmol) Brom und versetzt im Überschuß mit einer auf -30°C abgekühlten Lösung von Dimethylamin in Pentan. Die Lösungsmittel werden i. Vak. bei Raumtemperatur

eingedampft, der Rückstand in Petrolether aufgenommen, filtriert und i. Vak. eingedampft.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb. 0.89 g (68%).

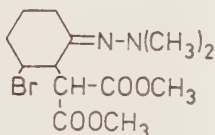
IR: 1730, 1640, 1450 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: δ = 1.40 - 3.27 (m; 8 H, 3 CH_2 , 2 CH), 2.20 (s; 6 H, 2 CH_3), 2.45 (s; 6 H, 2 CH_3).

MS: m/e = 261/263 (10%, M^+), 217/219 (40%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 182 (100%, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 138 (100%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6\text{NBr}$).

Die Verbindung wurde nicht analysenrein erhalten, da sie sich bei der Destillation zersetzt.

110. 3-Brom-2-(2-malonsäuredimethylester)-cyclohexan-1-on-
dimethylhydrazon (159)



Man versetzt 0.69 g (5.0 mmol) 55a in 20 ml Methylenchlorid mit 0.80 g (5.0 mmol) Brom und gibt 0.77 g (5.0 mmol) Natriumsalz des Malonsäuredimethylesters zu. Anschließend wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, filtriert und erneut i. Vak. eingedampft.

Blaßgelbes Öl, zersetzt sich bei der Destillation, Ausb.

0.94 g (54%).

IR: 1780, 1580, 1450 cm^{-1} .

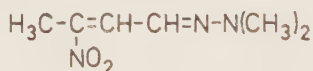
$^1\text{H-NMR}$ (Isomerengemisch 2:1): δ = 1.50 - 4.13 (m; 8 H, 3 CH_2 ,

3 CH), 2.50 und 2.60 (2 s; 6 H, 2 CH₃), 3.82 (s; 6 H, 2 CH₃).

MS: m/e = 348/350 (40%, M⁺), 269 (100%, M⁺ - Br).

Die Substanz wurde nicht analysenrein erhalten, da sie sich bei der Destillation zersetzt.

111. 3-Nitro-2-butenal-dimethylhydrazon (160)



0.66 g (5.0 mmol) Nitryl-tetrafluoroborat in Nitromethan werden bei -78°C mit 0.69 g (5.0 mmol) 48a versetzt. Man dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in Ether auf, filtriert und dampft erneut i. Vak. ein. Der Rückstand wird durch SC mit Petrolether/Essigester (2:1) gereinigt.

Orangefarbene Kristalle aus Ethanol, Schmp. 76°C, Ausb.

0.30 g (38%).

IR: 1620, 1520 cm⁻¹.

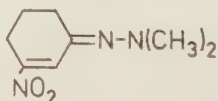
¹H-NMR: d = 2.33 (s; 3 H, CH₃), 3.23 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.80 (d, J = 1 Hz; 1 H, CH), 7.83 (d, J = 1 Hz; 1 H, CH=N).

MS: m/e = 157 (100%. M⁺).

C₆H₁₁N₃O₂ (157.2) Ber. C 45.85 H 7.06 N 26.73

Gef. C 45.80 H 7.12 N 26.65

112. 3-Nitro-2-cyclohexen-1-on-dimethylhydrazon (166)



Man legt eine Lösung von 0.69 g (5.0 mmol) 55a in 20 ml Methylenchlorid vor und versetzt bei 0°C mit einer Lösung von 0.86 g (5.0 mmol) Nitryljodid⁷⁰⁾ in 20 ml Methylenchlorid. Die Umsetzung muß unter Stickstoff durchgeführt werden. Anschließend wird i. Vak. eingeengt, der Rückstand in Ether aufgenommen, über Kieselgel filtriert und erneut i. Vak. eingedampft. Ohne weitere Reinigung erfolgt die Umsetzung zu 167 und 168.

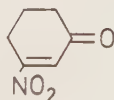
Orangefarbenes Öl, Ausb. 0.34 g (37%).

IR: 1620, 1520 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: d = 1.67 - 2.93 (m; 6 H, 3 CH_2), 2.80 (s; 6 H, 2 CH_3),
7.47 (t, J = 2 Hz; 1 H, CH).

MS: m/e = 183 (100%, M^+).

113. 3-Nitro-2-cyclohexen-1-on (167)

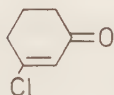


0.91 g (5.0 mmol) 166 werden in 20 ml Ether gelöst und mit 10 ml 10%iger Schwefelsäure versetzt. Man rührt 10 min bei Raumtemperatur, trennt die organische Phase ab, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein.

Gelbe Kristalle, Schmp. 39°C, Ausb. 0.51 g (72%).

Die Spektren stimmen mit den in Lit.⁶⁹⁾ angegebenen überein.

114. 3-Chlor-2-cyclohexen-1-on (168)

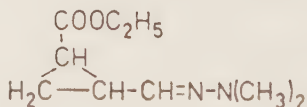


Eine Lösung von 0.91 g (5.0 mmol) 166 in 20 ml Ether wird mit 10 ml 5%iger wäßriger Salzsäure versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Man trennt die Etherphase ab, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein.

Farbloses Öl, Sdp. 80°C/0.3 Torr, Ausb. 0.66 g (85%).

Spektrvergleich mit Lit. ⁹⁴⁾ .

115. 2-(Dimethylhydrazonomethyl)cyclopropan-carbonsäure-ethylester (169)



Eine Lösung von 0.49 g (5.0 mmol) 72 in 30 ml Toluol wird mit 0.57 g (5.0 mmol) Diazoessigsäure-ethylester versetzt, 48 h unter Rückfluß erhitzt und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Ether (1:1) durch SC gereinigt. Blaßgelbes Öl, 120°C/0.1 Torr, Ausb. 0.74 g (80%).

IR: 1720 cm⁻¹.

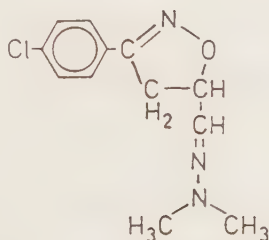
¹H-NMR (Isomerengemisch 1:1): d = 1.31 (t, J = 7 Hz; 3 H, CH₃), 0.8 - 2.5 (m; 4 H, 2 CH, CH₂), 2.74 (s; 6 H, 2 CH₃), 4.15 (q, J = 7 Hz; 2 H, CH₂O), 6.33 und 6.57 (2 d, J = 6 Hz; 1 H, CH=N).

MS: $m/e = 184$ (100%, M^+).

$C_9H_{16}N_2O_2$ (184.2) Ber. C 58.67 H 8.75 N 15.20

Gef. C 58.89 H 8.57 N 15.12

116. 3-(4-Chlorphenyl)-4,5-dihydro-5-isoxazolcarbaldehyd-
dimethylhydrazon (172)



Eine Lösung von 0.95 g (5.0 mmol) 4-Chlorbenzohydroxamoylchlorid in 30 ml Ether wird bei -20°C unter Rühren mit 0.55 g (5.5 mmol) Triethylamin und einer Lösung von 0.46 g (5.0 mmol) 72 in 10 ml Ether versetzt und 30 min bei -20°C gerührt. Anschließend erhitzt man die Suspension zum Sieden, filtriert heiß und dampft i. Vak. ein.

Farblose Kristalle aus Ether, Schmp. 118°C , Ausb. 1.0 g (80%).

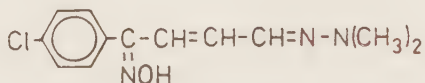
IR: 1600 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.91$ (s; 6 H, 2 CH_3), 3.48 und 3.50 (2 d, $J = 9$ und 10 Hz; 2 H, CH_2), 5.2 - 5.7 (m; 1 H, CH), 6.65 (d, $J = 6$ Hz; 1 H, $\text{CH}=\text{N}$), 7.45 und 7.76 (2 d, $J = 9$ Hz; 4 H, Aromaten-H).

$C_{12}H_{14}ClN_3O$ (251.7) Ber. C 57.26 H 5.61 N 16.69

Gef. C 57.25 H 5.57 N 16.56

117. 4-(4-Chlorphenyl)-4-(hydroxyimino)-2-butenal-dimethyl-
hydrazon (173)



Man erhitzt 1.255 g (5.0 mmol) 172 in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff mit einer Lösung von 6 mmol Lithium-diisopropylamid (frisch bereitet aus 0.84 ml Diisopropylamin und 4.2 ml 15%iger Butyllithium-Lösung in Hexan in 20 ml THF bei 0°C 15 min unter N₂) 2 h unter Rückfluß. Man dampft i. Vak. ein, löst in Methylenchlorid, schüttelt mit 10%iger wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung, trocknet über Calciumchlorid und reinigt durch SC.

Blaßgelbe Kristalle aus Petrolether/Ether (1:1), Schmp.

146 - 147°C, Ausb. 0.73 g (58%).

IR: 3260, 1600, 1545, 1495, 960 cm⁻¹.

¹H-NMR: d = 3.02 (s; 6 H, 2 CH₃), 6.22 (dd, J = 17 und 8 Hz; 1 H, CH), 7.12 (d, breit, J = 8 Hz; 1 H, CH=N), 7.20 (d, J = 17 Hz; 1 H, CH), 7.48 (s; 4 H, Aromaten-H).

MS: m/e = 251 (100%, M⁺).

C ₁₂ H ₁₄ ClN ₃ O (251.7)	Ber.	C 57.26	H 5.61	N 16.69
	Gef.	C 57.41	H 5.58	N 16.58

Literaturverzeichnis

- 1) D. Seebach
Angew. Chem. 91, 259 (1979)
- 2) G. Wittig und H. Reiff
Angew. Chem. 80, 8 (1968)
- 3) E. J. Corey und D. Enders
Chem. Ber. 111, 337 (1978)
- 4) Stork, Brizzolara, Landesman, Smuszkovicz und Terrell
J. Am. Chem. Soc. 85, 207 (1963)
- 5) a) E. J. Corey und D. Seebach
Angew. Chem. 77, 1134 - 35 (1965)
b) D. Seebach, E. J. Corey und Beck
Chem. Ber. 197, 367 (1974)
c) D. Seebach und E. J. Corey
J. Org. Chem. 40, 231 (1971)
- 6) E. J. Corey und B. W. Erickson
J. Org. Chem. 36, 3553 (1971)
- 7) S. Hünig und G. Wehner
Chem. Ber. 112, 2062 (1979); 113, 302, 324 (1980)
- 8) G. Stork und Maldonado
J. Am. Chem. Soc. 93, 5286 (1971)
- 9) H. Stetter
Angew. Chem. 88, 695 (1976)
- 10) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller),
Bd. 10/3, S. 83 Thieme, Stuttgart 1965
- 11) W. Fliege, R. Grashey und R. Huisgen
Chem. Ber. 117, 194 - 214 (1984)

- 12) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller),
Bd. 10/2, S. 685, Thieme, Stuttgart 1967
- 13) W. Ried und G. Keil
Liebigs Ann. Chem. 605, 167 (1958); 616, 108 (1958)
- 14) R. Brehme und H. E. Nikolajewski
Tetrahedron, Vol. 32, 731 - 736 (1976)
- 15) Th. Severin und Th. Wieland
Synthesis 1973, 613
- 16) R. Brehme und H. E. Nikolajewski
Tetrahedron Lett. Vol. 23, 1131 - 34 (1982)
- 17) R. M. Adlington, J. E. Baldwin, J. C. Bottaro und
M. W. D. Perry
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 1041
- 18) J. E. Baldwin, J. C. Bottaro, J. N. Kolhe und R. M. Adlington
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984 (1), 22 - 3
- 19) a) G. R. Lenz
Synthesis 1978, 489
b) J. Ninomiya
Heterocycles 14, 1567 (1980)
- 20) W. Oppolzer, L. Bieber und E. Francotte
Tetrahedron Lett. 1979, 981
- 21) F. Eiden und B. S. Nagar
Arch. Pharmaz. 296, 445 (1963)
- 22) H. Böhme und G. Berg
Chem. Ber. 99, 2127 (1966)
- 23) Y. H. Suen, A. Horeau und H. B. Kagan
Bull. Soc. Chim. Fr. 1965, 1454

- 24) P. Kurtz und H. Disselnhötter
Liebigs Ann. Chem. 69, 764 (1972)
- 25) K. Grohe und H. Heizer
Liebigs Ann. Chem. 1982, 894
- 26) J. E. Baldwin und J. C. Bottaro
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 624
- 27) P. Rademacher, H. U. Pfeffer, D. Enders, H. Eichenauer
und P. Weuster
J. Chem. Research 1979, 222-23, 2501 - 24
- 28) H. Böhme und K. Hartke
Chem. Ber. 93, 1305 (1969)
- 29) E. J. Corey und S. Knapp
Tetrahedron Lett. 4687 (1976)
- 30) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller),
Bd. 7/2c, S. 2364, Thieme, Stuttgart
- 31) D. Scholz
Liebigs Ann. Chem. 1984, 259 - 63
- 32) N. J. Leonhard und C. R. Johnson
J. Org. Chem. 27, 282 (1962)
- 33) T. Nakai und T. Mimura
Tetrahedron Lett. 53 (1979)
- 34) N. A. Meanwell und C. R. Johnson
Communications, 283 - 4, 1982, Thieme, Stuttgart
- 35) L. Banfi, L. Colombo und C. Gennari
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 829
- 36) L. F. Tietze und Th. Eicher
"Reaktionen und Synthesen" S. 62, 63, Thieme, Stuttgart

- 37) S. Winstein, F. H. Seubold
J. Am. Chem. Soc. 69, 2917 (1947)
- 38) Wolkoff, Peder
Can. J. Chem. 53 (9), 1333 - 35, 1975
- 39) B. T. Gillis und J. D. Hagarchy
J. Am. Chem. Soc. 87, 4576 (1965)
- 40) H. Ulrich
The Chemistry of Imidoylhalids, S. 43, 85, 123, 150
Plenum Press, New York 1968
- 41) P. B. Hopkins und P. L. Fuchs
J. Org. Chem. 43, 1208 - 14, 1978
- 42) Th. Severin, H. Lerche und L. Mayring
Chem. Ber. 113, 970 (1980)
- 43) L. Duhamel und J.-Y. Valnot
C. R. Acad. Sc. Paris, t - 286 (1978), Serie C 47 - 50
- 44) E. N. Prilezhaeva, G. S. Vasil'ev, I. L. Mikhelashvili
und V. S. Bogdanov, Zh. Org. Khim. 7, 1349 (1971)
- 45) A. E. Pohland und W. R. Benson
Chem Rev. 66, 161 (1966)
- 46) S. Akiyama, S. Nakatsuji, T. Hamamoura, M. Kataoka und
M. Nakagawa
Tetrahedron Lett. 1979, 2809 - 14
- 47) a) R. K. Dieter und Y. Jenitkasemwong
Tetrahedron Lett. 23, 3747 (1982)
b) R. K. Dieter, J. R. Fishpang und L. Silks
Tetrahedron Lett. 23, 3751 - 54 (1982)
- 48) B. M. Trost und J. L. Stanton
J. Am. Chem. Soc. 97, 4018 (1975)

- 49) W. G. Dauben und D. M. Michno
J. Org. Chem. 42, 682 (1977)
- 50) H. J. Monteiro
J. Org. Chem. 42, 2324 (1977)
- 51) M. A. Tobias, J. G. Strong und R. P. Napier
J. Org. Chem. 35, 1709 - 11 (1970)
- 52) S. Danishefsky, R. K. Singh und T. Harayama
J. Am. Chem. Soc. 99, 5810 - 12 (1977)
- 53) R. E. Ireland und J. A. Marshall
J. Org. Chem. 27, 1615 (1962)
- 54) P. Dowd und W. Weber
J. Org. Chem. 47, 4774 (1982)
- 55) G. Büchi und J. C. Vederas
J. Am. Chem. Soc. 94, 9128 (1972)
- 56) G. Natile und L. Cattalini
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 1262
- 57) Z. Arnold und A. Holy
Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 3059 (1961)
(Chem. Abstr. 56, 15329i, 1962)
- 58) Tashichi, Ivanov, Rukasov, Putsykin, Orlova und Baskakov
Zh. Org. Khim. 1982, 18(10), 2190 - 7
(Chem. Abstr. 98, 53739c, 1983)
- 59) E. Piers, J. R. Grierson, C. K. Can und J. Nagakura
Can. J. Chem. 60 (2), 210 - 23 (1982)
- 60) Martens, Janssen und Hoornaert
Tetrahedron 31, 177 (1975)
- 61) Y. L. Chow und B. Bakker
Can. J. Chem. 60 (17), 2268 - 73 (1982)

- 62) V. L. Heasley, K. E. Wade, T. G. Aucoin, D. E. Cipe und
D. F. Shellhamer
J. Org. Chem. 48, 1377 - 79 (1983)
- 63) a) K. Bernauer
Liebigs Ann. Chem. 588, 230 - 8 (1954)
b) M. S. Gibson
J. Chem. Soc. 1962, 681 - 2
- 64) a) G. Stork et al.
J. Am. Chem. Soc. 85, 297 (1963)
b) R. L. Augustine und J. A. Caputo
Org. Synth. 45, 80 (1965)
- 65) a) G. Hesse und E. Büching
Liebigs Ann. Chem. 563, 31 (1948)
b) G. Hesse und P. Beyer
Liebigs Ann. Chem. 747, 84 (1971)
c) C. Syndris und G. Ornisson
Bl. 2956, 985
d) G. Hesse und B. Wehling
Liebigs Ann. Chem. 679, 100 (1964)
- 66) G. Hesse und H. Friedrich
Liebigs Ann. Chem. 736, 134 (1970)
- 67) Mukaiyama, Teruaki, Adachi, Takeshi, Kumamoto und Takanobu
Bull. Chem. Soc. Jap. 44 (11), 3155 - 58 (1971)
- 68) a) L. Mayring
Dissertation Univ. München 1981
b) U. Riemann
Dissertation Univ. München 1983

- 69) E. J. Corey und H. Estreicher
Tetrahedron Lett. 22, 603 - 606
- 70) A. Hassner
Univ. Colorado, private communication
- 71) R. Huisgen
Angew. Chem. 75, 604 - 27 (1963); Angew. Chem. Int. Ed.
Engl. 2, 656 (1963)
- 72) a) H. v. Pechmann und E. Burkhard
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 27 (1932)
b) L. v. Auwers und F. König
Liebigs Ann. Chem. 496, 27 (1932)
c) L. A. Moore
J. Org. Chem. 20, 1607 (1955)
- 73) R. Huisgen und H. Reissig
Angew. Chem. 91, 346 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl.
18, 330 (1979)
- 74) M. Christl und R. Huisgen
Chem Ber. 106, 3345 (1973)
- 75) H. Grund und V. Jäger
Liebigs Ann. Chem. 1980, 80
- 76) a) P. Curran
Tetrahedron Lett. 24, 3343 (1983)
b) S. K. Mukerji, K. K. Sharma und K. B. G. Torssell
Tetrahedron 39, 2331 (1983)
- 77) R. H. Wiley, S. C. Slaymaker und H. Kraus
J. Org. Chem. 22, 204 (1957)
- 78) G. S. Gol'din, S. N. Tsiomo und G. S. Shor
Zh. Org. Khim. 6 (4), 754 - 7 (1970)
(Chem. Abstr. 73, 14045n)

- 79) R. H. Wiley und G. Irick
J. Org. Chem. 24, 1925 (1959)
- 80) Beilstein, Handbuch der org. Chemie
Bd. 4, S. 314
- 81) G. J. Karabatsos und R. A. Taller
Tetrahedron 24, 3923 (1968)
- 82) B. V. Joffe und K. N. Zelenin
Dokl. Akad. Nauk SSSR 141, 1369 (1961)
(Chem. Abstr. 56, 14038b, 1962)
- 83) B. Zimmermann
Dissertation Univ. München 1984
- 84) E. J. Corey und D. Enders
Chem. Ber. 111, 1362 - 83 (1978)
- 85) F. Klages, G. Nöber, F. Kircher und M. Bock
Liebigs Ann. Chem. 547, 1 - 38 (1941)
- 86) G. R. Newkome und D. L. Fishel
J. Org. Chem. 31, 677 (1966)
- 87) R. F. Smith, J. A. Albright und A. M. Waring
J. Org. Chem. 31, 4100 (1966)
- 88) G. S. Gol'din, T. A. Balabina, A. M. Ushakowa und G. S. Shor
Zh. Org. Khim. 5, 1321 (1969)
(Chem. Abstr. 71, 11235a, 1977)
- 89) L.-F. Tietze und Th. Eicher
Reaktionen und Synthesen, s. 86/G-5a-b, Thieme, Stuttgart
- 90) N. A. Sokolov, J. G. Tshichenko, N. V. Kovganko
Zh. Org. Khim. 1980, 16 (2), 281 - 3
(Chem. Abstr. 93, 25853p, 1980)

- 91) L. S. Hegedus und R. K. Stiverson
J. Am. Chem. Soc. 96, 3250 (1974)
- 92) H. J. Monteiro und A. L. Gemal
Synthesis 1975, 437 - 8
- 93) K. M. Ermolaev
Zh. Org. Khim. 12(1), 1976, 94 - 7
(Chem. Abstr. 84: 89068h, 1976)
- 94) H. N. A. Al-Jallo und E. S. Waight
J. Chem. Soc. Phys. Org. 11, 73 - 5, (1966)

Lebenslauf

Gabriele

geb. am 25.2.1957 in München als

Wanninger

Tochter von Egon Wanninger und seiner

Ehefrau Martha, geb. Kugler

Schulen

1963 - 1967 Volksschule in München

1967 - 1976 Pestalozzi-Gymnasium,

München

Abitur

Juni 1976

Studium

SS 77 - SS 80 Studium der Pharmazie,

Universität München

1. Staatsexamen

März 1979

2. Staatsexamen

Oktober 1980

Praktikum

Dezember 1980 - Dezember 1981

3. Staatsexamen

Februar 1982

Promotion

seit Januar 1982 unter Anleitung von

Prof. Dr. Th. Severin am Institut

für Pharmazie und Lebensmittelchemie

der Universität München

